



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN SUCESIVA  
DE LIGANTES EN REACCIONES DE IONES DE COMPLEJOS  
METÁLICOS CON PEQUEÑAS MOLÉCULAS**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**M. en C. ALEJANDRO AVILÉS SÁNCHEZ**

**TUTOR: DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, FACULTAD  
DE QUÍMICA, UNAM**

Ciudad de México, abril 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**TEMA DE TESIS**  
**ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN SUCESIVA  
DE LIGANTES EN REACCIONES DE IONES DE COMPLEJOS  
METÁLICOS CON PEQUEÑAS MOLÉCULAS**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA  
M. en C. ALEJANDRO AVILÉS SÁNCHEZ**

Tutor: Dr. Fernando Colmenares Landín  
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM



Ciudad de México, abril 2022

**Jurado asignado por el Comité Académico para la evaluación del trabajo de tesis de maestría:**

**Presidente** Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy Facultad de Química, UNAM

**Vocal** Dr. Alejandro Ramírez Solís Universidad Autónoma del Estado de Morelos

**Vocal** Dr. Rodolfo Gómez Balderas FES-Cuautitlán, UNAM

**Vocal** Dr. Tomás Rocha Rinza Instituto de Química, UNAM

**Secretario** Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez Facultad de Química, UNAM

Este proyecto se llevó a cabo en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, UNAM, bajo la supervisión del Dr. Fernando Colmenares Landín.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Posgrado en Ciencias Químicas UNAM por impulsar mi desarrollo profesional al permitirme formar parte de este programa y brindarme una experiencia académica memorable.

También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo financiero durante estos cuatro años a través de la beca nacional con número de becario: 595662.

Agradezco el apoyo otorgado mediante el proyecto DGAPA-PAPIIT IN223220 y a DGTIC-UNAM por el acceso a recursos de cómputo mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-066.

Agradezco profundamente a mi asesor, el Dr. Fernando Colmenares Landín, por todo su tiempo, empeño y entusiasmo al frente del proyecto. Tener una fuente permanente de inspiración y motivación como él, hace que todo sea fácil. Si esta obra tiene algún mérito, lo comparto completamente con el profesor Colmenares. Puedan muchas más generaciones de estudiantes aprender de su figura académica y personal, tanto como lo hice yo en todos estos años. *Un sendero infinitamente largo se extiende ante nosotros, sin importar cuanto lo recorras, al Dr. Fernando siempre podrás llamarle “maestro”.*

Quiero manifestar mi sincero agradecimiento a mi grupo de investigación: Dra. Ana Elizabeth Torres, Q. Diego Jiménez, Q. Jorge Baños, Q. Michelle Reyes. Todos los conocimientos y tiempo de trabajo que compartimos juntos han sido imprescindibles en mi formación doctoral.

A los miembros de mi Comité Tutor, Dr. Tomás Rocha Rinza y Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo, por sus valiosas contribuciones que han sido absolutamente indispensable para mejorar la calidad del proyecto.

Alejandro Avilés Sánchez  
Ciudad de México, Abril de 2022.

## FOROS ACADÉMICOS

Los resultados de este trabajo de investigación fueron presentados en los siguientes eventos académicos:

- *XIX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica* (presentación oral).
- *LatinXChem 2021* (cartel).

## PUBLICACIONES

Como productos de la investigación realizada se publicaron los artículos:

- A. AVILÉS, A. E. TORRES, F. COLMENARES, *Low-Energy Pathways Found for the NH<sub>3</sub> Activation and H<sub>2</sub> Elimination by the Werner-Type Complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> (M = Fe, Ru, and Os)*, ChemistrySelect, **5**, 1-11, (2020).
- A. AVILÉS, F. COLMENARES, *Exploring the potential of the ammine complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (M = Zr, Re) to activate NH<sub>3</sub>*, New Journal of Chemistry, **46**, 5129-5136, (2022).

*“Puedan estas palabras ser de beneficio para todos los seres, infinitos como el espacio”.*

*A la memoria y dulce recuerdo de mi madre Rosa Linda*

*Para Jessica, en tu compañía y amor encuentro la más grande enseñanza.  
Para D. Emilio y Emilia A., mis compañeros de pandemia.*

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>11</b>
1.1	Amoníaco: un compuesto versátil pero un sustrato olvidado . . . . .	12
1.2	La importancia del NH <sub>3</sub> como vector energético . . . . .	13
1.2.1	El amoníaco es un compuesto clave para transitar hacia una economía basada en hidrógeno . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>18</b>
2.1	Activación de NH <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O en un metal . . . . .	18
2.2	Debilitamiento del enlace E – H (E = N, O) inducido por coordinación de NH <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O . . . . .	20
2.3	Coordinación no clásica: un efecto sin precedentes que genera H <sub>2</sub> espontáneamente . . . . .	22
2.4	Reacciones de cationes de metales de transición con amoníaco: adición secuencial de NH <sub>3</sub> y eliminación de H <sub>2</sub> . . . . .	23
2.4.1	La reacción Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>n-1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> y su comportamiento cinético irregular. . . . .	25
2.5	Estudios teóricos de la activación de NH <sub>3</sub> por monocationes metálicas de transición M <sup>+</sup> . . . . .	27
2.6	Reacciones de cationes de metales de transición con H <sub>2</sub> O a lo largo y ancho de la tabla periódica . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Descripción del proyecto de tesis</b>	<b>31</b>
3.1	Parte 1A. Estudio teórico de las interacciones de NH <sub>3</sub> con los complejos de metales de transición M (NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Fe, Ru, Os) . . . . .	31
3.2	Parte 1B. Exploración del potencial de los complejos M (NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Zr, Re) para activar la molécula de NH <sub>3</sub> . . . . .	32
3.3	Parte 2. Estudio teórico de las interacciones de H <sub>2</sub> O con los complejos de metales de transición M (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Ti, Zr, Hf) . . . . .	33



---

<b>4</b>	<b>Marco teórico</b>	<b>35</b>
4.1	Acoplamiento espín-órbita y cruces entre sistemas en moléculas . . . . .	36
4.1.1	Acoplamiento espín-órbita . . . . .	37
4.2	Reacciones permitidas y prohibidas por espín . . . . .	38
4.3	Teoría multiconfiguracional SCF . . . . .	40
4.4	Método clásico MC-SCF . . . . .	42
4.5	Método unitario MC-SCF . . . . .	44
4.5.1	Transformaciones orbitales y operadores exponenciales . . . . .	45
4.5.2	Determinantes de Slater y funciones de estado adaptadas por espín . . . . .	47
4.5.3	El gradiente de la energía y la matriz hessiana MC-SCF . . . . .	48
4.6	Selección del espacio de configuraciones, el método CASSCF . . . . .	50
4.7	Teoría CASPT2 . . . . .	54
4.7.1	Teoría de perturbaciones de referencia multiconfiguracional . . . . .	55
4.7.2	Las ecuaciones CASPT2 . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Métodos y detalles computacionales</b>	<b>61</b>
5.1	Aspectos Generales . . . . .	61
5.2	Reacciones de NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O con los complejos de metales de transición M (NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Fe, Ru, Os, Zr, Re)/M (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Ti, Zr, Hf) . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>63</b>
6.1	Parte 1A. Trayectorias de baja energía encontradas para la activación de NH <sub>3</sub> y eliminación de H <sub>2</sub> por los complejos tipo Werner M (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> (M = Fe, Ru y Os) . . . . .	63
6.1.1	Adición oxidativa de amoníaco a Fe <sup>+</sup> , Ru <sup>+</sup> y Os <sup>+</sup> . . . . .	63
6.1.2	Adición oxidativa de amoníaco al complejo Fe (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> . . . . .	65
6.1.3	Reacciones de la molécula de NH <sub>3</sub> con los complejos tetracoordina- dos Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> y Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	68
6.2	Parte 1B. Exploración del potencial de los complejos M (NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Zr, Re) para activar la molécula de NH <sub>3</sub> . . . . .	80
6.2.1	Reacciones de moléculas de NH <sub>3</sub> con monocaciones de Zr <sup>+</sup> . . . . .	80
6.2.2	Reacciones de moléculas de NH <sub>3</sub> con monocaciones de Re <sup>+</sup> . . . . .	89

6.3	Parte 2. Estudio teórico de las interacciones de H <sub>2</sub> O con los complejos de metales de transición M(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Ti, Zr, Hf) . . . . .	98
6.3.1	Reacciones de moléculas de H <sub>2</sub> O con monocaciones de Ti <sup>+</sup> . . . . .	98
6.3.2	Reacciones de moléculas de H <sub>2</sub> O con monocaciones de Zr <sup>+</sup> . . . . .	103
6.3.3	Reacciones de moléculas de H <sub>2</sub> O con monocaciones de Hf <sup>+</sup> . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>118</b>
7.1	Parte 1A. Trayectorias de baja energía encontradas para la activación de NH <sub>3</sub> y eliminación de H <sub>2</sub> por los complejos tipo Werner M(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> (M = Fe, Ru y Os) . . . . .	118
7.2	Parte 1B. Exploración del potencial de los amino-complejos M(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Zr, Re) para activar la molécula de NH <sub>3</sub> . . . . .	119
7.3	Parte 2. Estudio teórico de las interacciones de H <sub>2</sub> O con los complejos de metales de transición M(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (M = Ti, Zr, Hf) . . . . .	120
7.3.1	Reacciones de moléculas de H <sub>2</sub> O con monocaciones de Ti <sup>+</sup> . . . . .	120
7.3.2	Reacciones de moléculas de H <sub>2</sub> O con monocaciones de Zr <sup>+</sup> . . . . .	120
7.3.3	Reacciones de moléculas de H <sub>2</sub> O con monocaciones de Hf <sup>+</sup> . . . . .	121
7.4	Perspectivas . . . . .	121
<b>A</b>	<b>Correlación Electrónica</b>	<b>122</b>
A.1	Energía de Correlación . . . . .	123
A.2	Correlación Dinámica y Estática . . . . .	123
<b>B</b>	<b>Segunda Cuantización</b>	<b>125</b>
B.1	El Espacio de Fock . . . . .	125
B.2	La Creación y Aniquilación de Electrones . . . . .	126
B.3	Operadores en Segunda Cuantización . . . . .	128
B.3.1	Operadores Monoeléctricos . . . . .	128
B.3.2	Operadores Bielectrónicos . . . . .	129
<b>C</b>	<b>Parámetros geométricos</b>	<b>132</b>
<b>D</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>140</b>
<b>E</b>	<b>Artículo “Low-Energy Pathways Found for the NH<sub>3</sub> Activation and H<sub>2</sub></b>	

- 
- Elimination by the Werner-Type Complexes  $M(\text{NH}_3)_4^+$  ( $M = \text{Fe, Ru, and Os}$ )” 158
- F Artículo “Exploring the potential of the ammine complexes  $M(\text{NH}_3)_n^+$  ( $M = \text{Zr, Re}$ ) to activate  $\text{NH}_3$ ” 170

# Resumen

## Primera parte de la investigación doctoral

Se llevó a cabo un estudio teórico CASSCF/CASPT2 para investigar las interacciones del amoníaco con los iones  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ru}^+$ ,  $\text{Os}^+$ ,  $\text{Zr}^+$  y  $\text{Re}^+$  con el propósito de analizar el efecto de las interacciones metal-ligando sobre el potencial de los centros metálicos  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  para activar el enlace N – H de la molécula de  $\text{NH}_3$ .

- Para las interacciones de adición sucesivas  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{M}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{y Os}; n = 0 - 4$ ), se encontraron canales energéticamente viables para la activación del enlace N – H para la reacción de  $\text{NH}_3$  con el complejo de máxima coordinación  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$ . La descripción obtenida en el presente estudio para esas interacciones permitió analizar comparativamente los factores que determinan las diferentes distribuciones de productos detectadas para ellas.
- Las reacciones  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 0 - 6$ ) conducen al producto de adición  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  a través de trayectorias sin barreras energéticas. Una vez alcanzado el complejo de coordinación más alto,  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ , la reacción con una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional evoluciona hacia las especies radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$ . La recombinación de estas últimas produce la especie insertada  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7 - \text{NH}_2]^+$ , a partir de la cual se procede a los productos de eliminación de  $\text{H}_2$ :  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  y  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$ .
- La adición secuencial de amoníaco a  $\text{Re}^+$  finaliza cuando se alcanza el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ . Este complejo de baja coordinación no reacciona con el  $\text{NH}_3$  ni por adición oxidativa ni por formación-recombinación de los fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_2$ .

Las trayectorias de reacción calculadas son consistentes con las distribuciones de productos determinadas por espectrometría de masas. Las descripciones obtenidas para estas reacciones también permiten explicar las sutiles variaciones observadas en sus patrones cinéticos.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la primera parte del estudio, las interacciones metal-ligando juegan un papel crucial en la determinación del potencial del centro metálico hacia la activación del enlace N – H del amoníaco. La presente investigación podría inspirar estudios futuros sobre la activación de moléculas pequeñas por complejos de metales de transición y modelos enzimáticos bioinorgánicos.

## Segunda parte de la investigación doctoral

Se investigaron teóricamente las reacciones de adición secuencial de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a los iones metálicos  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) mediante cálculos CASSCF/CASPT2. Para los tres cationes metálicos seleccionados, las reacciones  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + \text{H}_2\text{O}$  producen los aductos de adición  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+$ . Los perfiles de energía obtenidos muestran que estas adiciones sucesivas de  $\text{H}_2\text{O}$  ocurren fácilmente sin barrera energética hasta que se alcanza la coordinación máxima de cada ion. Una vez generados los complejos de coordinación más altos de  $\text{H}_2\text{O}$ , se activan canales energéticamente asequibles que conducen a la formación y subsecuente recombinación de las especies radicales  $[\text{H} - \text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{OH}$ ; ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ). Tales procesos recombinatorios conducen a los productos insertados con eliminación de  $\text{H}_2$ .

La reacción de  $\text{H}_2\text{O}$  con el aducto de máxima coordinación de hafnio,  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , es un caso particularmente especial debido a que el canal dominante aquí es la adición oxidativa de agua sobre el mecanismo de radicales (que también se encuentra favorecido energéticamente). Los cálculos parecen sugerir que, después de evolucionar al producto de este primer canal de inserción [el complejo  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^+$ ], el sistema adquiere la capacidad de escindir homolíticamente el enlace  $\text{O} - \text{H}$  de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adicional. Formando así radicales, cuya subsecuente recombinación permite finalmente alcanzar el producto superior de la reacción: la especie  $^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ . En este sentido, los perfiles calculados para esta reacción apuntan a la existencia de un mecanismo mixto que tiene lugar primero vía adición oxidativa y luego a través de la formación/recombinación de radicales.

Las trayectorias de reacción aquí halladas para las interacciones  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) pueden explicar satisfactoriamente toda la evidencia experimental disponible. Concretamente, son capaces de dar cuenta de las distribuciones de productos en fase gas y de la eliminación sin precedentes de  $\text{H}_2$  en reacciones de este tipo.

Asimismo, de acuerdo con los resultados que surgen de este estudio CASSCF/CASPT2, la obtención experimental del ión-óxido  $\text{MO}^+(^2\Sigma)$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) solo puede racionalizarse en términos de una proporción más alta de la esperada del estado excitado del catión  $\text{M}^+$  en la población inicial total de iones.

Los canales que surgen de la formación y posterior recombinación de las especies radicalarias,  $[\text{H} - \text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{OH}$ ; ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ), representan hasta el momento las vías de reacción más favorables energéticamente para alcanzar los productos de orden superior con eliminación de  $\text{H}_2$ :

- $^4\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  y  $^2\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  para las reacciones  $\text{Ti}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $^+\text{ZrO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$  y  $^+\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_{1-4}$  para las reacciones  $\text{Zr}^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

Nuevamente, la imagen obtenida del presente estudio sugiere que la adición sucesiva de moléculas de agua al catión metálico desempeña un papel crucial en la determinación de la distribución de los productos observados en estas reacciones y en la reactividad mostrada por el fragmento metálico hacia la reacción de activación del enlace  $\text{O} - \text{H}$  del agua.

# Abstract

## First part of the doctoral research

A theoretical CASSCF/CASPT2 study was carried out to investigate the interactions of ammonia with the ions of  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ru}^+$ ,  $\text{Os}^+$ ,  $\text{Zr}^+$  and  $\text{Re}^+$  in order to analyze the effect of metal-ligand interactions on the potential of the centers metals  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  to activate the NH bond of the molecule of  $\text{NH}_3$ .

- For successive addition interactions  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{M}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru},$  and  $\text{Os}; n = 0 - 4$ ), energetically viable channels were found for NH bond activation reaction for the  $\text{NH}_3$  with the maximum coordination complex  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$ . The description obtained in the present study for these interactions allowed a comparative analysis of the factors that determine the different distributions of products detected for them.
- The reactions  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 0 - 6$ ) lead to the addition product  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  through barrier-free paths energetic. Once the highest complex,  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ , is reached, the reaction with an additional molecule of  $\text{NH}_3$  evolves into the radical species  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$ . Recombination of the latter produces the inserted species  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7 - \text{NH}_2]^+$ , from which we proceed to the elimination products of  $\text{H}_2$ :  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  and  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$ .
- The sequential addition of ammonia to  $\text{Re}^+$  ends when the complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  is reached. This low coordination complex does not react with  $\text{NH}_3$  neither by oxidative addition nor by formation-recombination of the radical fragments  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_2$ .

The calculated reaction paths are consistent with the product distributions determined by mass spectrometry. The descriptions obtained for these reactions also help to explain the subtle variations observed in their kinetic patterns.

According to the results obtained in the first part of the study, metal-ligand interactions play a crucial role in determining the potential of the metal center towards the activation of the N - H bond of ammonia. The present research could inspire future studies on small molecule activation by transition metal complexes and bioinorganic enzyme models.

## Second part of the doctoral research

The sequential addition reactions of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules to the metal ions  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) were investigated theoretically by CASSCF/CASPT2 calculations. For the three selected metal cations, the reactions  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + \text{H}_2\text{O}$  yield the addition adducts  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+$ . The energy profiles obtained show that these successive additions of  $\text{H}_2\text{O}$  occur easily without an energy barrier until the maximum coordination of each ion is reached. Once the highest coordination complexes of  $\text{H}_2\text{O}$  are generated, energetically available channels are activated leading to the formation and subsequent recombination of the radical species  $[\text{H} - \text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{OH}$ ; ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ).

The reaction of  $\text{H}_2\text{O}$  with the maximally coordinating adduct of hafnium,  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  is a particularly special case. Because the dominant channel here is the oxidative addition of water over the radical mechanism (which is also energetically favored). Calculations seem to suggest that, after evolving the product of this first insertion channel [the complex  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^+$ ], the system acquires the ability to homolytically cleave the OH bond of an additional  $\text{H}_2\text{O}$  molecule. Thus forming radicals, whose subsequent recombination finally allows reaching the upper product of the reaction: the specie  $^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ . In this sense, the profiles calculated for this reaction point to the existence of a mixed mechanism that takes place first via oxidative addition and then through the formation/-recombination of radicals.

The reaction paths found here for the interactions  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) can satisfactorily explain all the available experimental evidence. Specifically, they are able to account for the distributions of products in the gas phase and the unprecedented elimination of  $\text{H}_2$  in reactions of this type.

Likewise, according to the results arising from this CASSCF/CASPT2 study, the experimental production of the oxide-ion  $\text{MO}^+(^2\Sigma)$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) by virtue of the interaction  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , can only be rationalized in terms of a higher than expected proportion of the excited state of the  $\text{M}^+$  cation in the total initial population of ions under the reaction conditions of spectrometry of masses in which the experiments were carried out.

The channels that arise from the formation and subsequent recombination of radical species,  $[\text{H} - \text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{OH}$ ; ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ), represent so far the most energetically favorable reaction pathways to reach the higher order products with elimination of  $\text{H}_2$ :

- $^4\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  and  $^2\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  for reactions  $\text{Ti}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $^+\text{ZrO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$  and  $^+\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_{1-4}$  for the reactions  $\text{Zr}^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

Again, the image obtained from the present study suggests that the successive addition of water molecules to the metal cation plays a crucial role in determining the distribution of the products observed in these reactions and in the reactivity shown by the metal fragment towards the activation reaction of the OH bond of water.

*The country that is nowhere is the true home.*  
“El país que no está en ninguna parte es el verdadero hogar”.

Lü Tzü (siglo VI a. C)

*L’homme a le destin de l’étincelle.*  
“El hombre tiene el destino de la chispa”.

Louis Aragón (1897-1982)

# 1

## INTRODUCCIÓN

A la luz de la emergencia climática global actual y con los recursos energéticos de nuestro planeta en rápido declive, la humanidad busca a toda prisa alternativas energéticas más limpias como el combustible de hidrógeno. Cuando se quema en presencia de oxígeno, el gas de hidrógeno molecular genera grandes cantidades de energía. Pero a diferencia de los combustibles fósiles, no genera ninguno de los gases de efecto invernadero (GEI)\*. La emisión de estos gases es perjudicial porque crea un efecto invernadero que atrapa la radiación térmica en la atmósfera de la Tierra, elevando las temperaturas y promoviendo efectos como el derretimiento de los casquetes polares, la disminución de la vegetación nativa y el aumento de enfermedades, entre muchos otros [1]. Desafortunadamente, la mayor parte del hidrógeno molecular que se produce a fecha de hoy proviene del gas natural o de combustibles fósiles, lo que termina por aumentar la huella de carbono<sup>†</sup>. De esta forma, la necesidad actual de descarbonizar la economía hace que la búsqueda de tecnologías que eviten la emisión de GEI sea crucial [2]. Aumentado así la importancia de desarrollar nuevas metodologías de obtención de H<sub>2</sub>. Simultáneamente, se requieren sustancias químicas para producir este combustible de hidrógeno que puedan ser generadas y empleadas sin incurrir en la emisión de óxidos de carbono.

El amoníaco (NH<sub>3</sub>), un compuesto de hidrógeno sin átomos de carbono, que está ganando interés en años recientes como vector de combustible, ha sido considerado como candidato atractivo para producir y transportar energía debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno molecular. Puede descomponerse para liberar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. El

---

\*La principal fuente de energía para la Tierra es la energía solar. Ésta se transmite del Sol a la Tierra por radiación y se convierte en calor en la superficie de la Tierra. Para equilibrar esta entrada de radiación solar, la Tierra misma emite radiación al espacio exterior. Sin embargo, parte de esta radiación terrestre emitida es atrapada por los *gases de efecto invernadero* (GEI) y se irradia de regreso a la Tierra, lo que resulta en el calentamiento de la superficie terrestre conocido como *efecto invernadero* [1].

<sup>†</sup>Se ha demostrado en años recientes que los aumentos antropogénicos de los gases de efecto invernadero están provocando un rápido calentamiento en la superficie terrestre [2]. De hecho, los GEI CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O que se producen de forma natural muestran grandes aumentos en su concentración atmosférica durante el siglo XXI debido a la actividad humana. Los gases de efecto invernadero adicionales producidos por la industria química, como los clorofluorocarburos (CFC), también se han acumulado en la atmósfera durante las últimas décadas y su presencia se ha sumado al efecto invernadero.



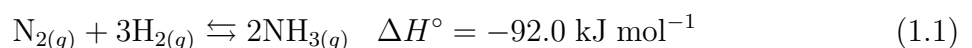
amoníaco se puede licuar, almacenar, transportar y, si es necesario, convertir en combustible de  $H_2$ . No obstante, la producción de  $H_2$  a partir de  $NH_3$  es aún una reacción lenta con un requerimiento energético muy alto. Por ello, para acelerar la producción, a menudo se utilizan catalizadores metálicos, que también ayudan a reducir el consumo total de energía durante la producción de  $H_2$ . Por lo tanto, los esfuerzos actuales en esta dirección están conduciendo a científicos, industrias y gobiernos a invertir seriamente en el desarrollo de soluciones capaces de hacer del amoníaco un combustible viable para la transición hacia un futuro limpio y sustentable.



**Figura 1.1:** Se ha previsto que la demanda energética se triplicará en los próximos 15 años [3]. Con la emergencia climática y los recursos energéticos en declive, la humanidad busca alternativas más limpias como el combustible de hidrógeno. Un nuevo catalizador duradero y altamente activo para la producción eficiente de  $H_2$  a partir de  $NH_3$  ayudaría a la construcción de un mundo sostenible.

## 1.1 Amoníaco: un compuesto versátil pero un sustrato olvidado

El amoníaco es sintetizado por varios sistemas biológicos, a través de la reducción del  $N_2$  en los sitios activos de la enzima nitrogenasa [4]. La producción industrial de amoníaco (aproximadamente  $120.0 \times 10^6$  toneladas anuales) a partir de  $N_2$  y  $H_2$  se basa en la reacción exotérmica reversible



Según la termodinámica, la reacción estaría favorecida a una baja temperatura. Sin embargo, por razones cinéticas, temperaturas de operación elevadas son requeridas para una conversión razonable. En este proceso, conocido como Bosch-Haber, la reacción no ocurre sin la presencia de un catalizador. Pero incluso con él, la temperatura de funcionamiento es de  $\sim 670.0$  K imponiendo una alta presión ( $\sim 10.0 - 30.0$  MPa) para lograr un rendimiento sustancial. Debido a los requerimientos de alta presión y temperatura, el proceso Bosch-Haber consume anualmente más del 1.0% de la demanda total mundial de energía [5]. El amoníaco es un bloque de construcción valioso y versátil. Se emplea en la elaboración de productos farmacéuticos, aditivos de polímeros y varios productos

químicos básicos. Es también el componente principal en la producción de materiales fertilizantes, aminas industriales, ácidos inorgánicos (ácido nítrico), etc. En última instancia, la inmensa mayoría de los compuestos nitrogenados sintéticos de importancia industrial se pueden derivar del amoníaco como precursor.

A pesar de su enorme relevancia industrial, bajo costo y disponibilidad a gran escala, el uso de  $\text{NH}_3$  como sustrato en procesos catalíticos mediados por metales es todavía muy limitado. Son muy escasos los sistemas hallados hasta el momento que implican realmente la activación del enlace N – H de  $\text{NH}_3$  por interacciones metal-amoníaco. El progreso en esta dirección se ve obstaculizado principalmente por las propiedades de coordinación indeseables del amoníaco. La gran mayoría de las reacciones de  $\text{NH}_3$  con complejos de metales de transición generan complejos simples ácido-base de Lewis a través de la unión del par solitario del nitrógeno al metal. Werner observó esto por primera vez a finales del siglo XIX [6]. Como consecuencia, los modos de coordinación alternativos para  $\text{NH}_3$  son mucho más raros que para la mayoría de las otras moléculas pequeñas “inertes”, y por tanto, los complejos que conducen a la activación del enlace N – H también lo son.

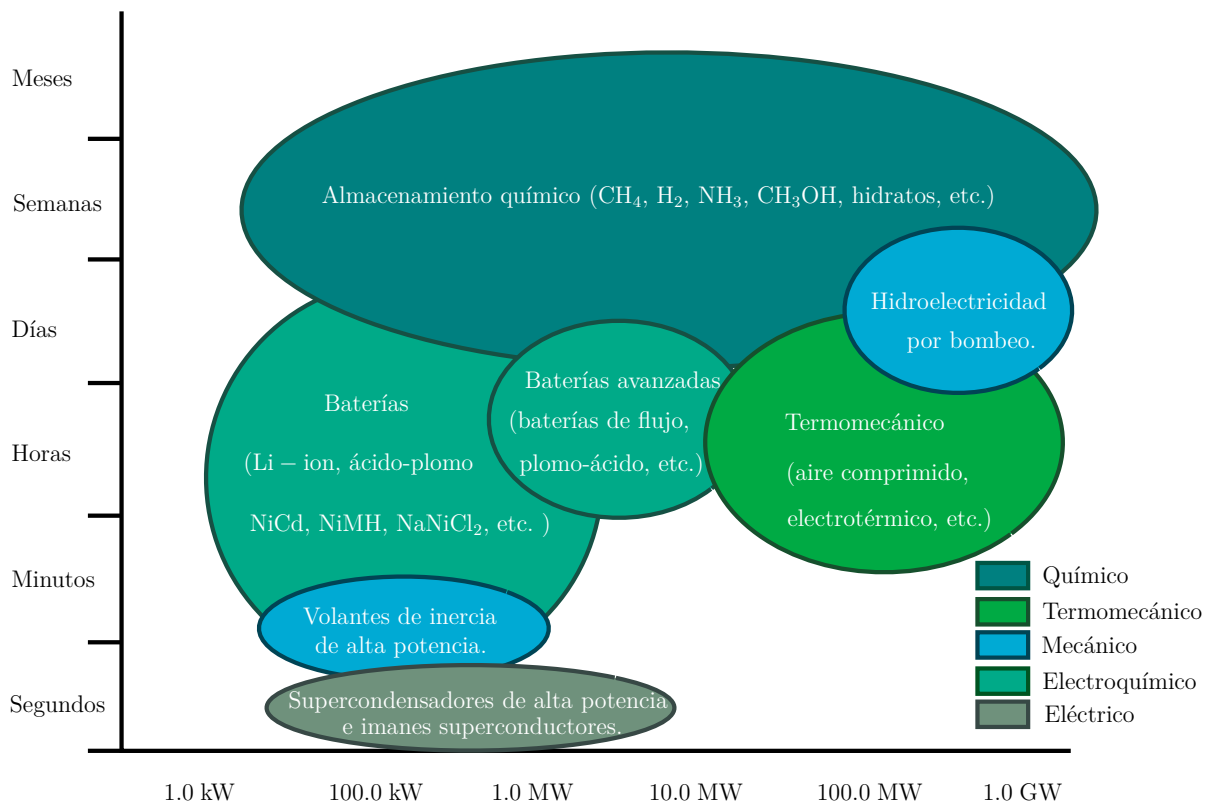
## 1.2 La importancia del $\text{NH}_3$ como vector energético

En términos de generación de energía, las tecnologías eólica, solar y marina son actualmente el foco de investigación, desarrollo e implementación. Sin embargo, la eficiencia de todas estas tecnologías varía según las condiciones climáticas, el horario, la accesibilidad de las ubicaciones y los períodos estacionales. Estos hechos, aunados con una excesiva variabilidad en algunas regiones del planeta, podrían superarse con el uso de técnicas adecuadas de almacenamiento de energía; lo que permitiría la distribución del exceso de energía cuando y donde se requiera.

De entre las muchas formas de almacenar energía encontramos aplicaciones que van desde el almacenamiento en superconductores de alta potencia (gestionando una potencia energética razonable aproximadamente  $< 5.0$  MW durante períodos muy limitados de tiempo), hasta el almacenamiento hidroeléctrico (capaz de almacenar varios GW de potencia durante largos períodos de tiempo, como meses e incluso años, Figura 1.2). Sin embargo, a diferencia de los dispositivos mecánicos, el almacenamiento de energía mediante productos químicos presenta una característica única que le hace atractivo: flexibilidad. Los productos químicos se pueden transportar, almacenar y distribuir fácilmente. De todas las opciones sin carbono, las mejor evaluadas como candidatos potenciales son hidrógeno, amoníaco e hidracina como **vectores energéticos**<sup>‡</sup> del futuro. La hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) presenta varios problemas relacionados con su reactividad y toxicidad. Estas dificultades la convierten en un combustible limitado que ha sido relegado sólo a aplicaciones aeroespaciales para suministrar energía auxiliar durante situaciones de emergencia [8].

---

<sup>‡</sup>Se considera como vectores energéticos a las sustancias o dispositivos capaces de almacenar energía de tal manera que esta pueda ser liberada en otro lugar o momento posterior de forma controlada.



**Figura 1.2:** Comparación entre diferentes tecnologías de almacenamiento de energía [7].

El potencial del hidrógeno, la molécula más abundante del universo, se está explorando actualmente en todos los campos de la química [9], dando lugar a numerosos caminos de reacción para producirlo y diversos métodos para distribuirlo y consumirlo. Lo que resulta en una compleja variación entre costos y compensación, emisiones, escalabilidad y requisitos.

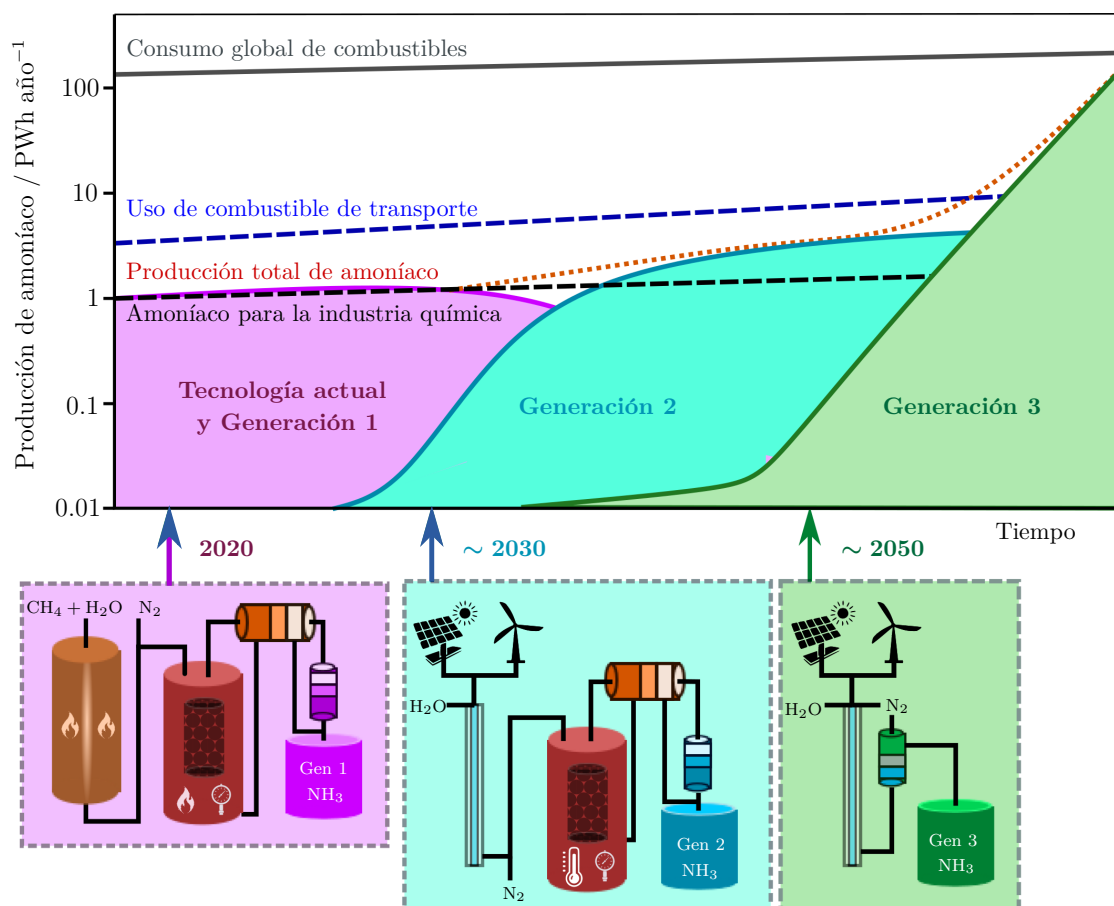
### 1.2.1 El amoníaco es un compuesto clave para transitar hacia una economía basada en hidrógeno

En la década de 1970, una serie de estudios (impulsados por consideraciones de independencia energética) previeron que una economía basada en hidrógeno podría surgir ya en el año 2000 [10]. Algunos escenarios actuales [9] prevén que el uso de hidrógeno se extienda hasta alcanzar el 50% de aplicaciones de demanda de uso final<sup>§</sup> a mediados del siglo XXI. Hoy en día, el interés en una transición hacia una economía del hidrógeno está impulsado no solo por las preocupaciones sobre el cambio climático global y la calidad del aire, sino también por las preocupaciones sobre la seguridad energética. Sin embargo, la creación de una economía del hidrógeno enfrenta varias limitaciones que aún requieren el desarrollo de dispositivos tecnológicos y, en general, infraestructura. En comparación con otras moléculas, como el amoníaco, el almacenamiento de hidrógeno es caro. De hecho, los costos de almacenamiento son entre 26 y 30 veces más altos para el hidrógeno que para el amoníaco [11]. Algunos otros impedimentos son su alta difusividad, baja densidad

<sup>§</sup>Son aplicaciones de demanda de uso final el embalaje, la construcción, los electrodomésticos y automotores, por ejemplo.

volumétrica de energía y elevada inflamabilidad. De modo que todavía no es viable para una transición hacia una economía sin emisiones de carbono; requiriendo por lo tanto, de otra molécula.

El amoníaco ha sido considerado en años recientes por diversos autores y organizaciones globales como una molécula libre de carbono que podría proporcionar el medio de almacenamiento de energía necesario para las fuentes renovables. Como producto de  $N_2$  y  $H_2$ , el  $NH_3$  puede almacenarse en condiciones fáciles (esto es, refrigerado a  $-33.0\text{ }^\circ\text{C}$  a presión atmosférica o a  $0.8\text{--}1.0\text{ MPa}$  a  $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ ); convirtiéndolo en un recurso manejable y versátil. Además, el amoníaco líquido tiene una mayor densidad volumétrica de hidrógeno que el propio hidrógeno líquido (es decir, el  $H_2$  líquido a  $20.0\text{ K}$  tiene aproximadamente  $70.0\text{ kg de }H_2/m^3$ , mientras que el  $NH_3$  líquido a  $300.0\text{ K}$  y  $1.0\text{ MPa}$  tiene  $106.0\text{ kg de }H_2/m^3$  [12]). La versatilidad de la molécula ha propiciado su distribución a escala global, con un mercado de  $180.0$  millones de toneladas producidas anualmente en todo el mundo [13], lo que la convierte en el segundo químico más comercializado del planeta. Por lo tanto, la infraestructura en todas las escalas (es decir, grandes puertos y líneas de distribución, distribuidores medianos y pequeños usuarios) se encuentra disponible para la implementación inmediata de una *economía del amoníaco* en apoyo de una economía de hidrógeno futurista. Para llegar a este punto sin embargo, será absolutamente necesario producir hidrógeno y amoníaco con una huella de carbono mucho menor o nula. La transición debe ocurrir, según MacFarlane *et al.* [14], mediante el desarrollo e implementación de tres generaciones de tecnologías (ver Figura 1.3).



**Figura 1.3:** Mapa de ruta de la economía de amoníaco que muestra las contribuciones actuales y las tecnologías proyectadas en el futuro. Encontramos las tecnologías de producción de  $NH_3$  actuales y de generación 1 (púrpura), generación 2 (azul claro) y generación 3 (verde) [14].

La primera generación producirá “hidrógeno azul” asegurando la captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub> producido durante la síntesis de amoníaco. El hidrógeno producido en masa para el proceso Bosch-Haber, se obtiene por reformado con vapor de agua del gas natural. A altas temperaturas (700 – 1100 °C), el vapor de agua (H<sub>2</sub>O) reacciona con el metano (CH<sub>4</sub>) produciendo sintegás (gas sintético) [16]:



El calor requerido para este proceso es proporcionado al quemar una parte del CH<sub>4</sub>. Se puede obtener hidrógeno adicional al agregar más agua por medio de la reacción del vapor de agua con el monóxido de carbono que requiere una temperatura de aproximadamente 130.0 °C:

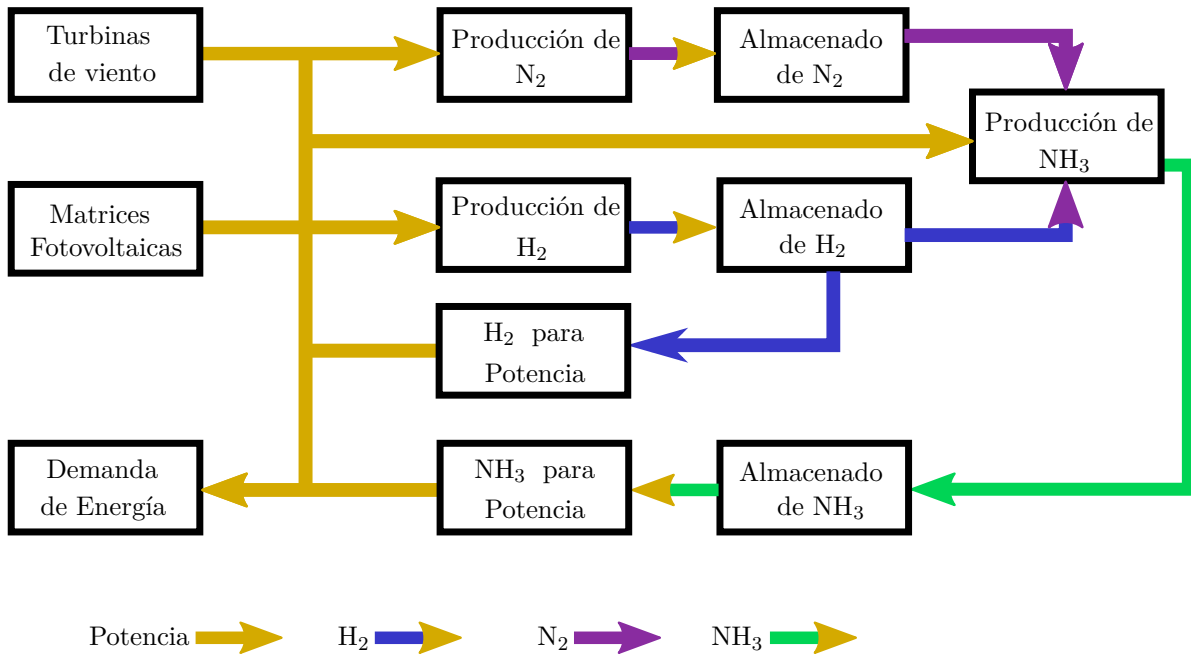


Esencialmente, el átomo de oxígeno (O) es separado de las moléculas de vapor de agua adicional para oxidar el CO en CO<sub>2</sub>.

Una segunda generación de tecnologías empleará fuentes renovables para producir “hidrógeno verde” y, en consecuencia, producirá “amoníaco verde”. Finalmente, una tercera generación evitará la producción de H<sub>2</sub>, entregando NH<sub>3</sub> por medio de la electroreducción del N<sub>2</sub>, evitando así el conocido proceso Bosch-Haber, que es el método para producir amoníaco a escala industrial [14]. Mientras que el principal obstáculo para las generaciones 1 y 2 son los elevados costos, la barrera que limita el despliegue comercial de la generación 3 es la viabilidad tecnológica. Los desarrollos industriales actuales han enfocado sus esfuerzos en la producción de amoníaco verde en países como Australia [15] (donde figuran las firmas Yara y BAE, empresas globales especializadas en el desarrollo de productos químicos de protección ambiental). En tanto que la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> comienzan a ser considerados para las plantas de amoníaco en Noruega [17].

Investigación y desarrollo de frontera también se encuentran en curso sobre las diferentes metodologías para utilizar el amoníaco. Encontramos una amplia gama de sistemas, desde aquellos que producen menos de 10.0 W hasta los que potencialmente pueden mover buques transoceánicos y suministrar energía a escala nacional. La mayor parte de los avances deben lidiar con algunas restricciones que incluyen emisiones de NO<sub>x</sub>, corrosión, desactivación y/o estabilidad.

Del mismo modo, varios estudios han explorado la viabilidad del amoníaco como medio de almacenamiento de las energías renovables. Las investigaciones de Bañares-Alcantara [18] por ejemplo, describen escenarios rentables y factibles cuando se utiliza amoníaco como medio de almacenamiento de energía y fertilizante. Por su parte, los trabajos de Rouwenhorst *et al.* [19], Wang *et al.* [20], y Bicer *et al.* [21] proponen conceptos novedosos que pueden hacer del amoníaco un candidato viable y económico para descarbonizar el transporte y los procesos de generación de energía. Recientemente, Palys *et al.* [22] efectuaron un análisis tecnoeconómico en un sistema aislado alimentado solo con fuentes renovables (Figura 1.4). En dicho análisis se incluyen turbinas eólicas, energía solar fotovoltaica, membranas electrolíticas de protones (MEPs) y unidades de electrólisis alcalina, amortiguadores de cambios de presión, celdas de combustible MEP alimentadas con hidrógeno, celdas de combustible de óxido sólido (COSs) alimentadas con amoníaco y motores de combustión interna (MCIs) alimentados con amoníaco.



**Figura 1.4:** Superestructura conceptual de suministro de energía renovable, que emplea hidrógeno y amoníaco para el almacenamiento de energía [22].

Finalmente, la aceptación pública y los factores económicos también deben ser abordados si el amoníaco se va a emplear como combustible global. Respecto a la aceptación pública, un estudio reciente [7] indica que es probable que, en espacios abiertos (como el campo), las personas estén dispuestas a lidiar con las molestias del amoníaco (por ejemplo, su mal olor), mientras que las zonas urbanas serían más reacias a utilizarlo para la alimentación/calefacción. Si bien es necesario mantener la seguridad en ambos escenarios, que el amoníaco alimente plantas de producción y procesos fuera de las regiones densamente pobladas es claramente una posibilidad que mantiene la integridad de la población.



“When I look carefully,  
I see the nazuna blooming  
by the hedge!”

“Cuando miro con cuidado,  
¡Veo florecer la nazuna  
junto al seto!”

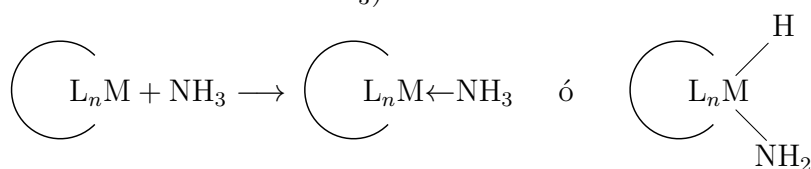
Basho (1644-1694)

# 2

## ANTECEDENTES

### 2.1 Activación de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O en un metal

Todos los aspectos discutidos en el Capítulo 1 han conducido al reconocimiento del NH<sub>3</sub> como un potencial portador de energía. A fecha de hoy, numerosos programas en todo el mundo [23] se encuentran en marcha evaluando y analizando la molécula de NH<sub>3</sub> con el firme propósito de descarbonizar los sistemas energéticos. Por lo tanto, está claro que una mayor comprensión de todos los aspectos de este químico como fuente de energía es fundamental para optimizar su uso en el futuro. Paralelamente, se requiere desarrollar nuevos sistemas de reacción para la activación del amoníaco puesto que los existentes son escasos y se mantienen con éxito limitado. Sorprendentemente, ejemplos de activación eficaz del amoníaco son aún raros debido principalmente a la alta energía de disociación del enlace N – H de la molécula de NH<sub>3</sub> (alrededor de 107.2 kcal/mol) [138,139]. Asimismo, la activación del enlace N – H está directamente relacionada con la competencia entre la coordinación- $\sigma$  de NH<sub>3</sub> que da lugar a complejos clásicos tipo Werner y la coordinación alternativa (i. e. la adición oxidativa de NH<sub>3</sub>).



L = Ligando, M = Metal de Transición

**Figura 2.1:** Comparación de la coordinación- $\sigma$  frente a la adición oxidativa de NH<sub>3</sub>.

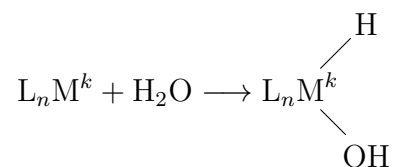
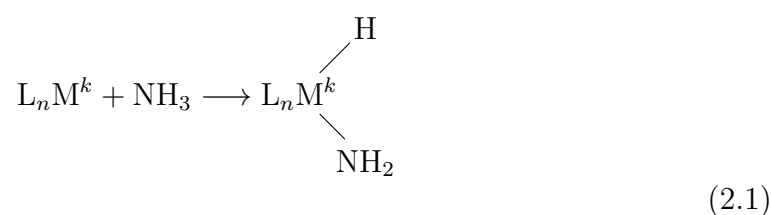
Un primer paso para dar lugar a nuevos procesos catalíticos que permitan utilizar el NH<sub>3</sub> como vector energético, es una comprensión de la reactividad del NH<sub>3</sub> como sustrato activado (es decir, como un fragmento NH<sub>2</sub><sup>-</sup> o NH<sub>2</sub>·); así como la utilización de complejos metálicos que contengan estos ligandos amido, en combinación con la capacidad de preparar estos complejos a partir de amoníaco bajo condiciones neutras y moderadas.

Aunque se han caracterizado en el último siglo decenas de complejos de metales de transición que incorporan ligandos de amoníaco o agua, se sabe muy poco acerca de la manera en que la coordinación influye en la fuerza de los enlaces nitrógeno-hidrógeno y oxígeno-hidrógeno.

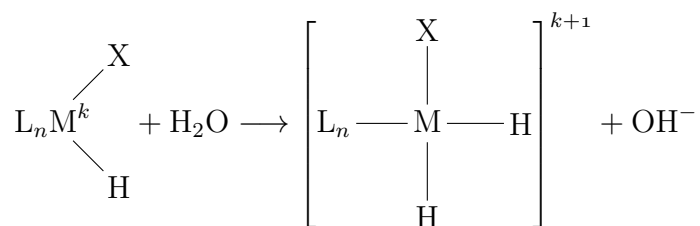
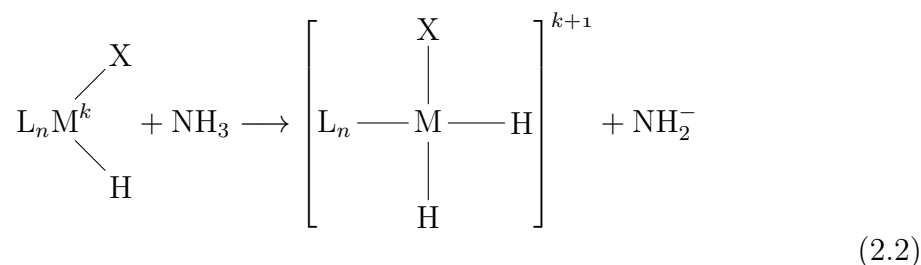
El amoníaco y el agua son pequeñas moléculas con fuertes enlaces covalentes entre el hidrógeno y el átomo central [24]. Durante más de un siglo, los compuestos de metales de transición amino ( $M-NH_3$ ) y acuo ( $M-H_2O$ ) han definido paradigmas de enlace químico [6]; además de encontrar aplicaciones tan importantes como terapia del cáncer [25] y reacciones químicas con transferencia de electrones favorecidas por la naturaleza de los ligandos [26].

Algunas estrategias encontradas hasta el momento para la activación del amoníaco y el agua son

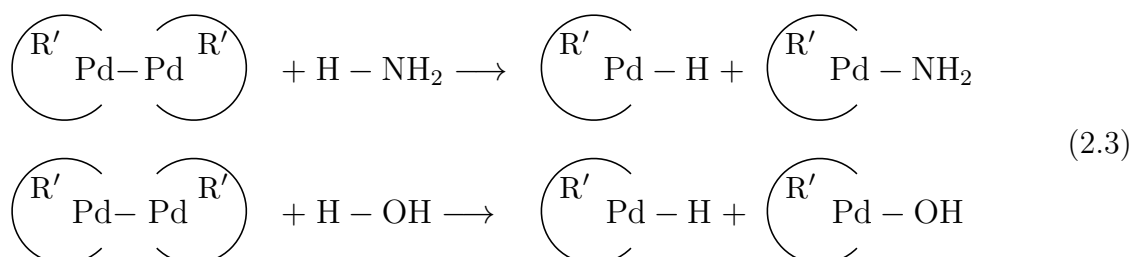
- La adición oxidativa a un centro de metal de transición [27–29]:



- La desprotonación por hidruros de metales de transición [30]:

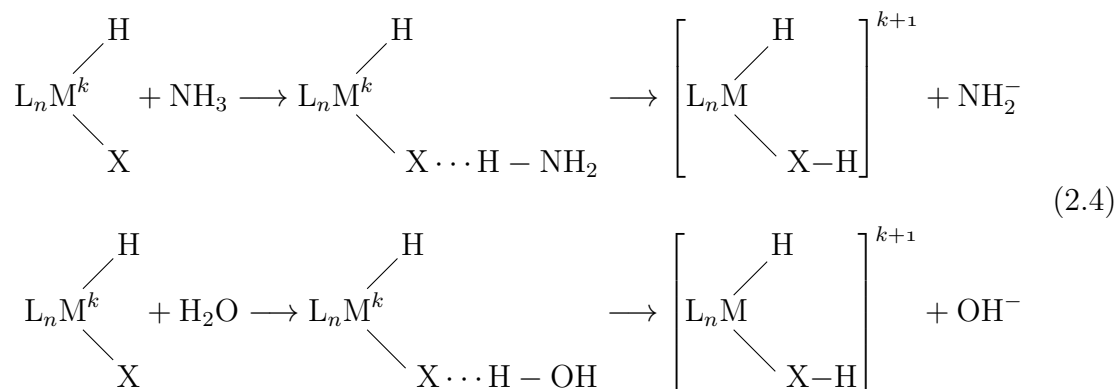


- La reacción con compuestos bimetálicos [31]:

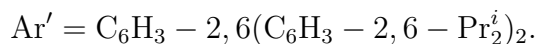
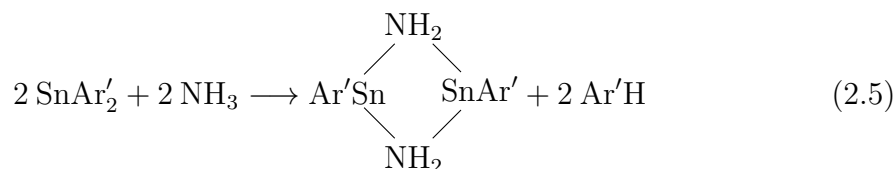




- La química cooperativa entre un metal de transición y un ligando de soporte X [32–34]:



- La ruptura del enlace elemento-hidrógeno (H – N, H – O) a través de la reacción con algunos compuestos de los grupos 14 y 15 [36–38]. Por ejemplo, la transformación [39]:

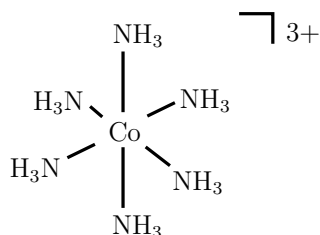


En la mayoría de estas estrategias, la activación del fuerte enlace E – H (E = N, O) no suele estar acoplada a la formación de enlaces H – H. Una excepción es la observación de la eliminación de H<sub>2</sub> después de la adición oxidativa de NH<sub>3</sub> a un complejo de tantalio (III) [40].

## 2.2 Debilitamiento del enlace E – H (E = N, O) inducido por coordinación de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O

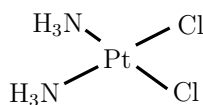
Una estrategia alternativa y menos explorada es la escisión homolítica del enlace E – H. Esto se debe a las elevadas energías de disociación del enlace E – H en fase gas (107.2 y 110.3 kcal mol<sup>-1</sup> para NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, respectivamente). De manera que es necesaria la interacción con un metal de transición u otro reactivo apropiado para inducir un debilitamiento del enlace. Como se muestra en la Figura 2.2, la mayoría de los compuestos de metales de transición clásicos con ligandos de NH<sub>3</sub> (amino-complejos) tienen fuerzas de enlace N – H que son ligeramente inferiores con respecto al valor de la fase gaseosa.

## Compuestos clásicos de amoníaco



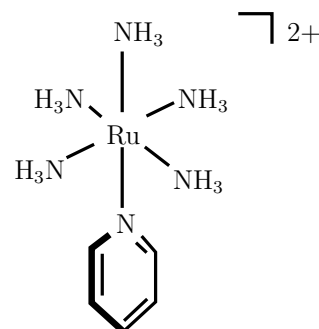
Alfred Werner  
1893

$EDE_{N-H}$   
104.9 kcal mol<sup>-1</sup>



Michele Peyrone  
1844

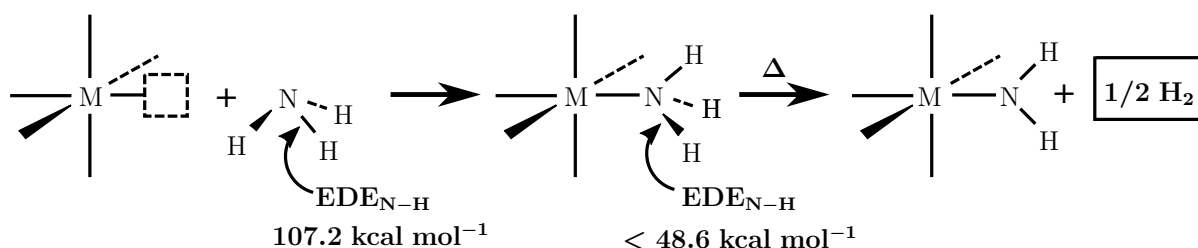
$EDE_{N-H}$   
81.9 kcal mol<sup>-1</sup>



Henry Taube  
1968

$EDE_{N-H}$   
76.5 kcal mol<sup>-1</sup> (Axial)  
76.0 kcal mol<sup>-1</sup> (Ecuatorial)

## Compuestos de amoníaco no clásicos

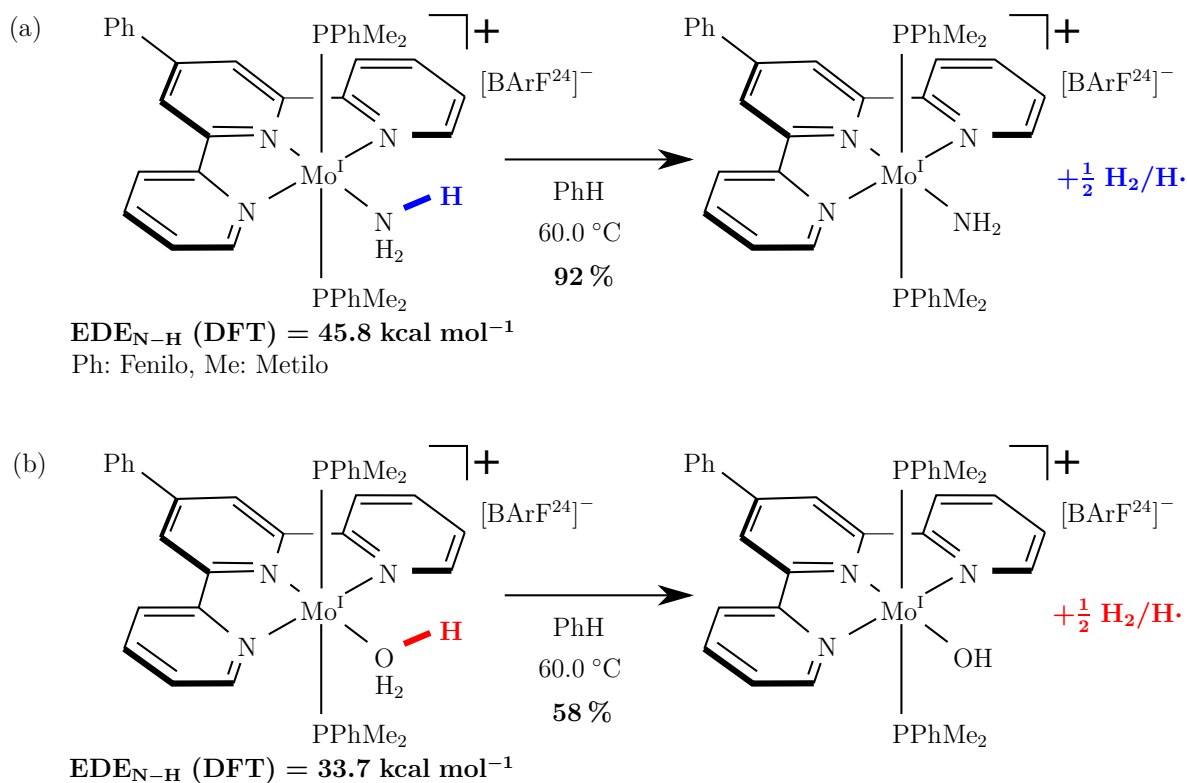


**Figura 2.2:** Comparación de compuestos de coordinación clásicos de amoníaco [6, 25, 26] y compuestos no clásicos que presentan debilitamiento del enlace N – H, lo que a su vez permite la evolución a hidrógeno molecular. Las energías de disociación de enlace N – H,  $EDE_{N-H}$ , han sido calculadas a nivel B3LYP en la referencia [41].

El debilitamiento de enlaces inducido por la coordinación, donde la interacción metal-ligando da como resultado una disminución significativa de la  $EDE_{E-H}$  se ha identificado recientemente [42–44]. Este efecto ha sido aplicado por el grupo de Knowles [45] y Wood [46] en reacciones de moléculas orgánicas que involucran enlaces N – H y O – H, respectivamente. Por su parte, los grupos de Cuerva [47] y Chirik [48] han demostrado la eficacia de los complejos bis(ciclopentadienil)titanio(III) para debilitar los enlaces de O – H del agua y los enlaces N – H del amoníaco. Sin embargo, todos estos trabajos no habían demostrado aún que esta estrategia era capaz de debilitar el enlace N – H u O – H lo suficiente como para proporcionar la fuerza impulsora termodinámica que el sistema requiere para evolucionar a la eliminación de H<sub>2</sub> ( $EDE_{E-H}$  < Energía libre en fase gaseosa de formación de átomos de H = 48.6 kcal mol<sup>-1</sup>; ver Figura 2.2). Se determinó por ejemplo que, en el complejo  $(\eta^5 - C_5Me_4SiMe_3)_2TiCl(NH_3)$ , la  $EDE_{N-H}$  tiene un valor demasiado alto para formar espontáneamente H<sub>2</sub> [48] (alrededor de 61.0 kcal mol<sup>-1</sup>).

## 2.3 Coordinación no clásica: un efecto sin precedentes que genera H<sub>2</sub> espontáneamente

Recientemente, Bezdek *et al.* [41] informaron la síntesis de un complejo monopositivo de terpiridina bis(fosfina) molibdeno (I) que, en virtud de su entorno de coordinación y sus propiedades redox, permite la evolución a los productos con eliminación de H<sub>2</sub> a partir de amoníaco y agua coordinados (Figura 2.3). A este efecto se le ha denominado *coordinación no clásica*.



**Figura 2.3:** Eliminación espontánea de H<sub>2</sub> a partir de los complejos de terpiridina bis(fosfina) molibdeno (I) [41]. (a) Complejo Mo-amoníaco y (b) complejo Mo-acuo.

La coordinación no clásica se define como la adición de un ligando que contiene enlaces E – H que son termodinámicamente inestables. La muy baja fuerza del enlace E – H del ligando coordinado (NH<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>O) favorece la formación mediante suave calentamiento del H<sub>2</sub>. Interesantemente, los autores propusieron que esta reacción tiene lugar por medio de la ruptura homolítica del enlace E – H. El valor experimental determinado para la energía libre de disociación del enlace N – H en este complejo (45.8 kcal/mol) es significativamente menor que el correspondiente valor para la molécula de NH<sub>3</sub> en fase gaseosa (107.2 kcal/mol). Este es un resultado inesperado, ya que para la mayoría de los complejos clásicos de amoníaco solo se observan ligeras diferencias en su  $E_{DE_{N-H}}$  con respecto al valor de la fase gaseosa (Figura 2.2). De acuerdo con estos autores, el entorno de coordinación rico en electrones y sus propiedades redox favorecen la disociación del enlace N – H. Como puede observarse en la Figura 2.3, este tipo de debilitamiento de los enlaces E – H inducido por la coordinación también se ha observado en el complejo de terpiridina bis(fosfina) molibdeno (I) unido a H<sub>2</sub>O. Análogamente, la  $E_{DE_{O-H}}$  en este complejo (33.7 kcal/mol) es sustancialmente menor que la correspondiente energía de disociación

del enlace O – H para la molécula de H<sub>2</sub>O en fase gaseosa (110.3 kcal/mol).

La elucidación del origen del debilitamiento de los enlaces E – H inducido por la coordinación no clásica proporciona los principios para el diseño de aplicaciones cuyo alcance va desde la catálisis hasta las energías alternativas. En aplicaciones como el uso de NH<sub>3</sub> como medio de almacenamiento de hidrógeno [50, 51], las propiedades de los complejos metálicos (estado de oxidación, potenciales redox, entorno de coordinación, etc.) pueden ajustarse racionalmente para favorecer el debilitamiento del enlace N – H. Es importante destacar que en los complejos metálicos de coordinación no clásica discutidos previamente, las interacciones metal-ligando parecen estar desempeñando un papel importante al proporcionar un entorno rico en electrones al centro metálico.

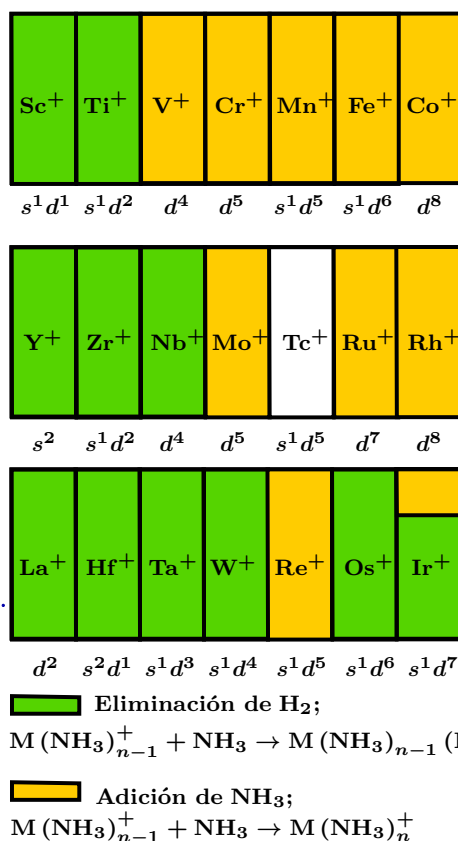
El efecto que tiene la adición de ligandos sobre la reactividad exhibida por las moléculas que contienen átomos de metales de transición continúa siendo una interrogante abierta y es el tema de muchas investigaciones recientes. La complejidad inherente de este tipo de procesos de coordinación, la mayoría de las veces impide analizar el papel desempeñado por las especies unidas al centro metálico sobre la reactividad y las propiedades químicas exhibidas por estos sistemas. Ciertamente, el estudio de las reacciones simples  $M(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow M(NH_3)_n^+$  (M = Metal de transición), puede permitir una mejor comprensión del papel que juegan los ligandos en la reactividad exhibida por estos sistemas.

## 2.4 Reacciones de cationes de metales de transición con amoníaco: adición secuencial de NH<sub>3</sub> y eliminación de H<sub>2</sub>

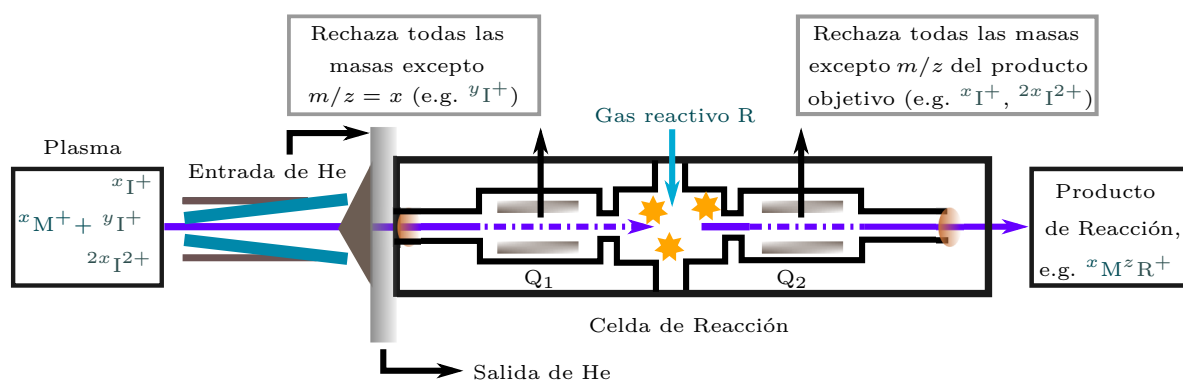
La interacción de moléculas de amoníaco con iones de metales de transición ha sido estudiada por diversos autores. En particular, el grupo de Blagojevic investigó mediante espectrometría de masas las interacciones del NH<sub>3</sub> con los iones monopositivos pertenecientes a los elementos de las tres series de transición [52]. Entre otros resultados interesantes que se desprenden de su estudio, estos autores encontraron que:

- los monocationes metálicos de transición media y final de la primera y segunda series reaccionan con NH<sub>3</sub> para producir complejos de adición  $M(NH_3)_n^+$ ;
- las reacciones de NH<sub>3</sub> con iones de los elementos tempranos de cada periodo y aquellos iones pertenecientes a la tercera serie (excepto el renio) evolucionan a productos de eliminación de H<sub>2</sub> (ver Figura 2.4).

Cabe precisar que, las determinaciones experimentales de Blagojevic *et al.* [52] fueron obtenidas mediante la técnica de espectrometría de masas ICP/SIFT [53] a temperatura ambiente en un baño de helio gaseoso a 0.35 Torr (el He fue empleado como gas de buffer para intentar discriminar la influencia de la excitación electrónica de los cationes atómicos en la reactividad). Una vista esquemática simplificada del espectrómetro ICP/SIFT en funcionamiento se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.4:** Tabla periódica parcial que muestra la variación en la naturaleza de los productos de reacción detectados para los cationes de metales de transición atómicos de los grupos 3-9 que reaccionan con amoníaco (a 0.35 Torr y  $296.0 \pm 2$  K). La eliminación de H<sub>2</sub> ocurre al inicio de un período y la adición de amoníaco posteriormente [52].

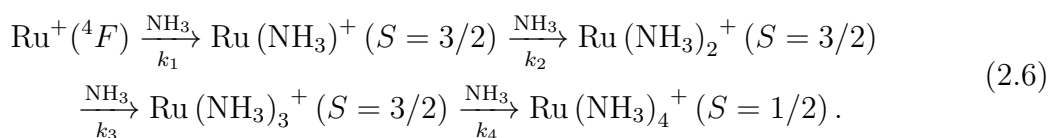


**Figura 2.5:** Diagrama esquemático del espectrómetro de masas en tándem con flujo de iones seleccionado y plasma acoplado inductivamente (ICP/SIFT) utilizado en la referencia [52]. Los cationes atómicos se generaron en un plasma a 5000 K y se les permitió decaer radiativamente y termalizarse por colisiones con átomos de He antes de la reacción.

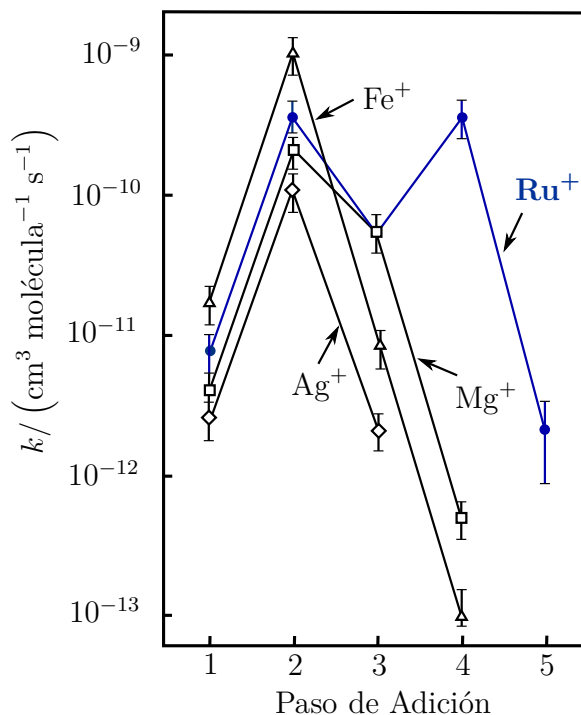
La evidencia experimental reunida en la Figura 2.4 resulta sorprendente cuando se considera la alta energía requerida para romper el enlace N – H del amoníaco. Puede incluso resultar aún más impresionante si se toma en cuenta que las determinaciones espectrométricas se realizaron en condiciones de temperatura y presión suaves (298.0 K y 0.35 Torr) [54].

### 2.4.1 La reacción $\text{Ru}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$ y su comportamiento cinético irregular.

Otros resultados importantes en los estudios de las interacciones de la molécula  $\text{NH}_3$  con monocaciones de elementos de transición, se refieren al patrón irregular determinado en las velocidades de reacción en algunas de estas interacciones. A este respecto, las reacciones de adición secuencial de  $\text{NH}_3$  al ion  $\text{Ru}^+(^4F)$  [ecuación (2.6)] representan un caso especialmente interesante y llamativo. Las mediciones cinéticas llevadas a cabo por Gorelsky *et al.* [54] mediante espectrometría de masas en fase gas muestran para estas reacciones un aumento anómalo en la velocidad de adición del cuarto ligando de  $\text{NH}_3$ . De acuerdo con los autores, este comportamiento inesperado es atribuible a la existencia de un cruce entre las superficies de energía potencial de los estados cuádruplete fundamental y primer excitado doblete.



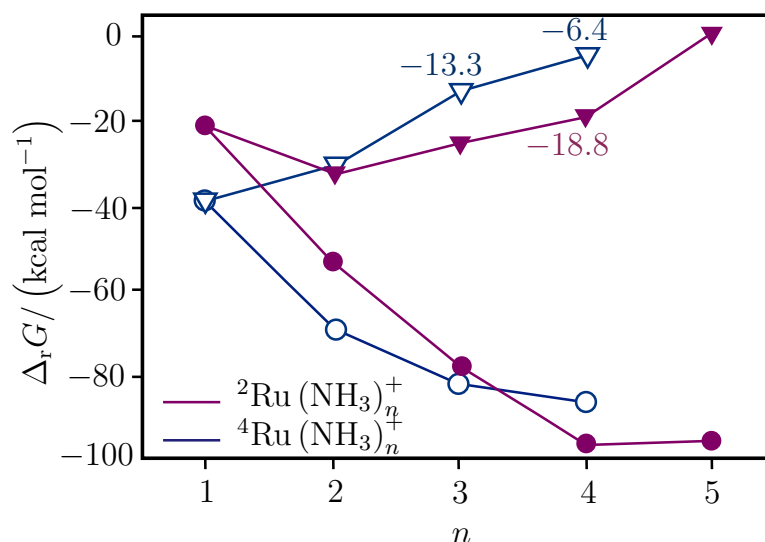
Los coeficientes de velocidad bimoleculares  $k_n$  determinados por Gorelsky *et al.* [54] para la cinética de adición secuencial  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$  son:  $k_1 = 7.7 \times 10^{-12}$ ,  $k_2 = 3.6 \times 10^{-10}$ ,  $k_3 = 5.3 \times 10^{-12}$ ,  $k_4 = 3.6 \times 10^{-10}$  y  $k_5 = 2.0 \times 10^{-12}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . La variación en el coeficiente de velocidad con el número de ligandos de amoníaco añadidos se muestra en la Figura 2.6 junto con los valores medidos previamente por los mismos autores para las reacciones de adición de amoníaco a  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^+$  en condiciones de funcionamiento similares [59, 61].



**Figura 2.6:** Variación medida en el coeficiente de velocidad bimolecular para la adición de amoníaco a  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  y  $\text{Ru}^+$  (a 0.35 Torr y  $296.0 \pm 2$  K) frente al número  $n$  de ligandos de amoníaco agregados en la reacción  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{M}(\text{NH}_3)_n^+$ . [54].

De acuerdo con esta figura, el comportamiento oscilante de la velocidad de adición para el  $\text{Ru}^+$  ( $^4F$ ) con el número de ligandos de amoníaco difiere de las interacciones restantes ya que el incremento en la velocidad de adición del cuarto ligando de amoníaco no ocurre en la adición secuencial de  $\text{NH}_3$  a los otros cationes metálicos.

Gorelsky *et al.* atribuyen el descenso observado en la velocidad de la tercera adición de amoníaco a los cationes  $\text{Mg}^+$  ( $^2S$ ),  $\text{Ag}^+$  ( $^1S$ ) y  $\text{Fe}^+$  ( $^6D$ ) (ver Figura 2.6) a una disminución en la energía libre del enlace  $\text{M} - \text{N}$  [54]. En consecuencia, estos autores complementaron su investigación experimental sobre el sistema  $\text{Ru}^+ + n\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$  con cálculos B3LYP/DZVP de energías libres de unión para la adición secuencial de amoníaco al  $\text{Ru}^+$  ( $^4F$ ) en estado electrónico fundamental y al  $\text{Ru}^+$  ( $^2D$ ) excitado (Figura 2.7). Estos cálculos ponen de manifiesto un descenso en la energía libre de adición con el aumento del número de moléculas enlazadas de amoníaco al centro metálico para estados electrónicos  $\text{Ru}^+$  ( $^4F$ ) y  $\text{Ru}^+$  ( $^2D$ ):  $-38.9$ ,  $-29.9$ ,  $-13.3$ ,  $-6.4$  y  $-2.8$  para la adición al  $\text{Ru}^+$  ( $^4F$ );  $-21.5$ ,  $-31.5$ ,  $-25.1$ ,  $-18.8$  y  $+0.8$  kcal/mol para la adición al  $\text{Ru}^+$  ( $^2D$ ).



**Figura 2.7:** Energías libres B3LYP/DZVP calculadas para reacciones del tipo  $\text{Ru}^+ + n\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$ . Las energías libres acumulativas se dan como círculos, y las energías libres secuenciales se dan como triángulos. Los círculos y triángulos abiertos representan valores para los estados electrónicos de espín cuadruplete de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$ , mientras que los círculos y triángulos sólidos representan valores para estados doblete de espín [54].

Como puede apreciarse en la Figura 2.7, los gráficos de las energías libres acumulativas de unión doblete y cuadruplete exhiben una intersección. Esta característica en los patrones de  $\Delta_r G$  condujo a Gorelsky *et al.* a sugerir un cruce entre sistemas (CES). Esto es, la interacción entre las superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos cuadruplete y doblete. Cabe mencionar que la energía libre de enlace asociada a la adición del cuarto ligando de amoníaco para el estado electrónico doblete ( $-18.8$  kcal/mol), es significativamente mayor que la correspondiente del cuadruplete ( $-6.4$  kcal/mol). Además, esta energía es comparativamente más grande respecto a la energía libre de enlace para la tercera adición del ligando  $\text{NH}_3$  para el estado cuadruplete ( $-13.3$  kcal/mol). Por consiguiente, según estos autores, el aumento observado en la constante cinética bimolecular para la adición de la cuarta molécula de amoníaco (en casi un orden de magnitud) sería atribuible al aumento en la energía libre de enlace para

el estado doblete. De acuerdo con esta imagen, la activación del canal doblete surgiría entonces como resultado del entrecruzamiento de las superficies de energía potencial de los estados cuadruplete y doblete en algún punto del canal de reacción que conecta a los reactivos  ${}^4\text{Ru}(\text{NH}_3)_3^+ + \text{NH}_3$  con el producto  ${}^2\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$ . Sin embargo, parece poco probable que los efectos relativistas que podrían explicar las interacciones entre estos estados electrónicos jueguen un papel importante en esta reacción. De hecho, de acuerdo con la información presentada en esta contribución (ver sección 6.1.3), el acomplamiento espín-órbita entre esos estados electrónicos es relativamente pequeño.

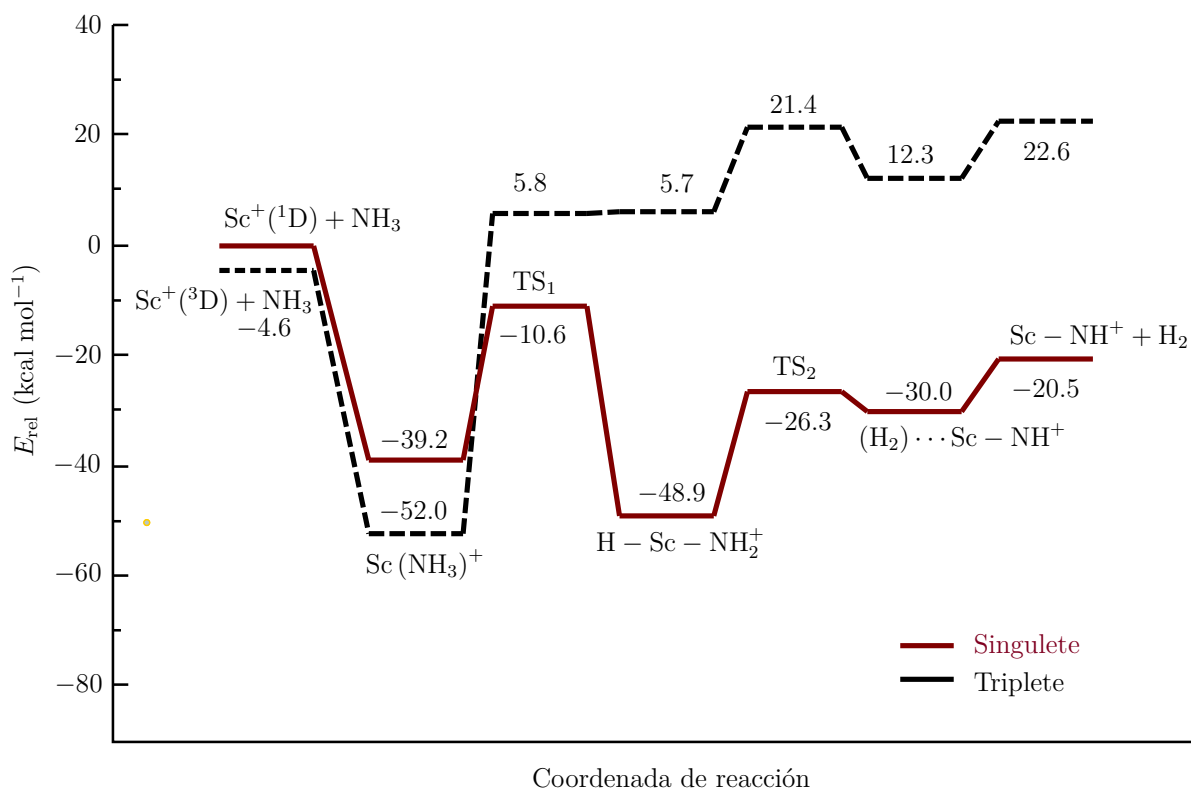
## 2.5 Estudios teóricos de la activación de $\text{NH}_3$ por monocaciones metálicas de transición $\text{M}^+$

Los métodos de estructura electrónica molecular han evolucionado en las últimas décadas hacia códigos y algoritmos computacionales fiables para la elucidación de reacciones químicas. Los estudios en fase gaseosa, en particular, constituyen un campo de estudio donde la teoría y la experimentación interactúan fructíferamente; incluso llegando a convergir directamente en muchos sistemas reactivos. La naturaleza estrictamente molecular de ambos enfoques permite comparar directamente sus resultados.

El elevado y creciente número de estudios teóricos de reacciones químicas muestra indiscutiblemente que los métodos de la mecánica cuántica molecular son confiables y computacionalmente viables. Por esta razón, las reacciones del amoníaco con diferentes monocaciones de transición aislados se han investigado teóricamente [55–59,62]. Los perfiles de energía calculados para estas interacciones simples  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  exhiben características comunes. Independientemente del ión metálico, aparece un mínimo de energía muy profundo en la etapa inicial de las superficies de energía potencial (ver Figura 2.8). Este pozo de potencial corresponde al aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  que surge de la interacción electrostática entre el ion metálico y la molécula de amoníaco. Tras la formación del aducto, las vías de inserción del ion metálico en el enlace  $\text{N} - \text{H}$  para formar el complejo  $\text{H} - \text{M} - \text{NH}_2^+$  presentan en todos los casos barreras energéticas significativas. De acuerdo con esta descripción, estas reacciones deberían detenerse cuando se produce el aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  (solo en algunos casos, se podría alcanzar el complejo insertado  $\text{H} - \text{M} - \text{NH}_2^+$ ). Esta imagen no es consistente con los resultados que se desprenden de las determinaciones experimentales efectuadas para dichas interacciones; ya que, como se mencionó anteriormente, en algunas interacciones  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  se detecta  $\text{H}_2$  en la distribución de productos. Esta discrepancia podría surgir, presumiblemente, de las limitaciones inherentes en el modelado computacional de estas reacciones (en particular de aquellas que evolucionan hacia los productos con desprendimiento de  $\text{H}_2$ ).

En cualquier caso, tanto los resultados teóricos como los experimentales parecen coincidir en que la mayoría de las reacciones de amoníaco con monocaciones de metales de transición producen complejos tipo Werner  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$ . Así pues, los patrones de reactividad exhibidos por los cationes metálicos podrían verse fuertemente afectados por los ligandos de  $\text{NH}_3$ . Estas interacciones metal-ligando sin embargo, están ausentes en los modelos simples tipo gas  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  planteados en las referencias [55–59,62]. Por tanto, el estudio de las reacciones  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  podría permitir entender el papel que desempeñan los ligandos de  $\text{NH}_3$  en los patrones de reactividad que siguen estas interacciones (y consecuentemente, racionalizar las distribuciones de productos detectados).





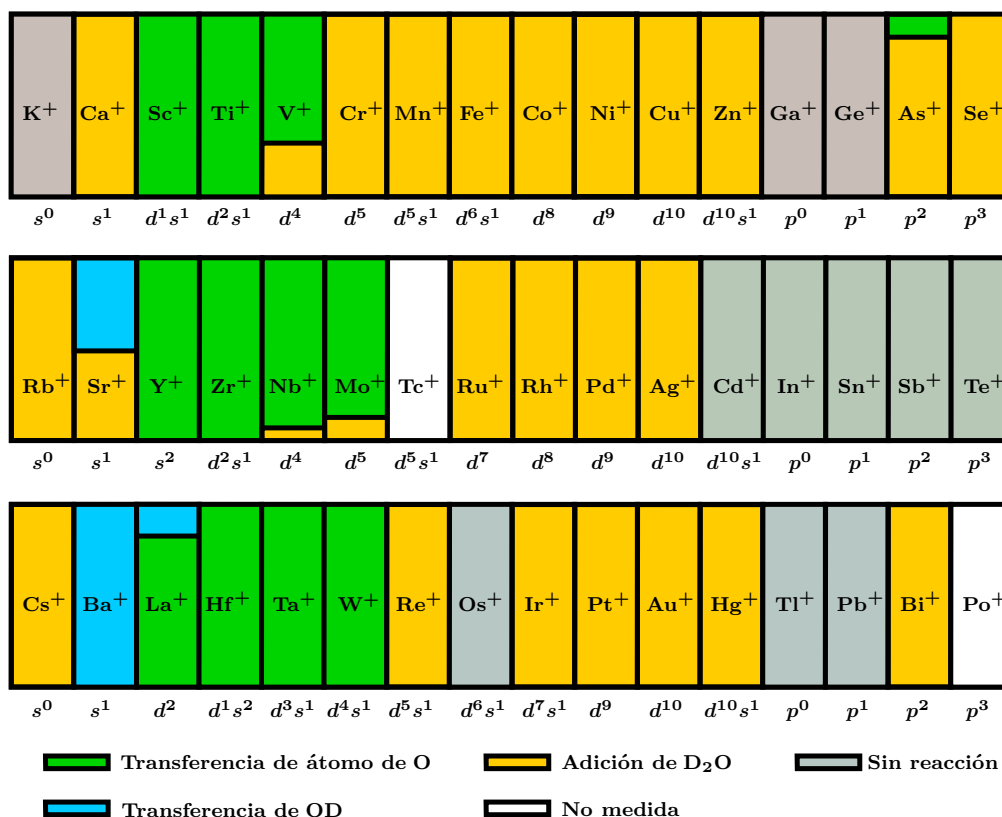
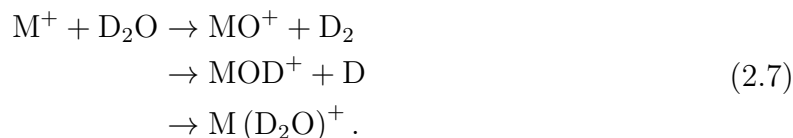
**Figura 2.8:** Superficies de energía potencial *B3LYP/DZVP* singlete y triplete para la reacción  $\text{Sc}^+(\text{}^3\text{D}/\text{}^1\text{D}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Sc} - \text{NH}^+ + \text{H}_2$ . Los niveles de energía están dados en  $\text{kcal mol}^{-1}$  y son relativos a los reactivos en su estado excitado  $\text{Sc}^+(\text{}^1\text{D}) + \text{NH}_3$  [56].

## 2.6 Reacciones de cationes de metales de transición con H<sub>2</sub>O a lo largo y ancho de la tabla periódica

Otro ligando evidente para los monocationes metálicos  $\text{M}^+$  es el agua. Este compuesto que se encuentra prácticamente omnipresente en entornos naturales pero también en dispositivos tecnológicos. Por tal motivo, la interacción de cationes atómicos de los grupos 1 y 2, y de metales de transición con la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  ha recibido gran atención al ser objeto de diversas investigaciones tanto experimentales como teóricas [63–70, 77, 78]. Además de su importancia ya referida, las interacciones  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$  también resultan atractivas teóricamente ya que constituyen sistemas reactivos sencillos que permiten analizar algunos de los factores electrónicos que determinan el curso de la competencia entre las rutas de reacción que conducen a diferentes productos.

La investigación de las reacciones  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$  por otro lado, parece ser el paso natural para complementar y enriquecer la comprensión de las propiedades químicas que exhiben los iones  $\text{M}^+$  cuando interactúan con pequeñas moléculas (como el amoníaco). Como es sabido, el comportamiento químico de los cationes de metales de transición  $\text{M}^+$  del bloque *d* se debe enteramente a su configuración electrónica. De manera que, un enfoque conveniente para estudiar los patrones seguidos por estas reacciones es efectuar mediciones sistemáticas de reactividad a lo largo y ancho de la tabla periódica utilizando como reactivo común la molécula de agua. De este modo se pone de manifiesto el reordenamiento de los enlaces químicos al pasar de un catión al otro. En este sentido, Cheng *et*

al. [66] han explorado sistemáticamente la reacción de la molécula de agua pesada\*,  $D_2O$ , con 46 cationes atómicos distintos de elementos representativos y de metales de transición en fase gas (Figura 2.9). Sus determinaciones espectrométricas fueron obtenidas con un aparato ICP/SIFT similar al presentado en la Figura 2.5. Se observan tres canales de reacción principales, a saber, la transferencia de átomos de O con eliminación de  $D_2$ , la transferencia del grupo OD y la adición de  $D_2O$ :



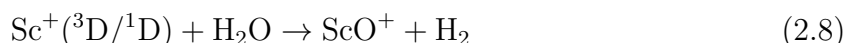
**Figura 2.9:** Variaciones periódicas observadas en los canales de reacción de los cationes atómicos que interactúan con  $D_2O$  (a  $0.35 \pm 0.01$  Torr y  $295.0 \pm 2$  K) [66]. También se indican las configuraciones electrónicas de los cationes atómicos. La mayoría de los cationes  $M^+$  al reaccionar con  $D_2O$  forman complejos de coordinación directa o productos de transeferencia de un átomo de oxígeno,  $M(D_2O)^+$  y  $MO^+ + D_2$ , respectivamente

La transferencia de átomos de O al centro metálico ocurre casi exclusivamente en las reacciones con cationes de metales de transición iniciales a lo largo de un período ( $Sc^+$ ,  $Ti^+$ ,  $V^+$ ,  $Y^+$ ,  $Zr^+$ ,  $Nb^+$ ,  $Mo^+$ ,  $Hf^+$ ,  $Ta^+$  y  $W^+$ ). Una excepción es el caso del catión  $As^+$ . Por otra parte, se observó que las reacciones de transferencia de grupos OD ocurren solo con tres cationes ( $Sr^+$ ,  $Ba^+$  y  $La^+$ ). Los iones  $M^+$  restantes, incluidos la mayoría de los cationes de transición tardíos, adicionan lentamente  $D_2O$  o no reaccionan en absoluto. La

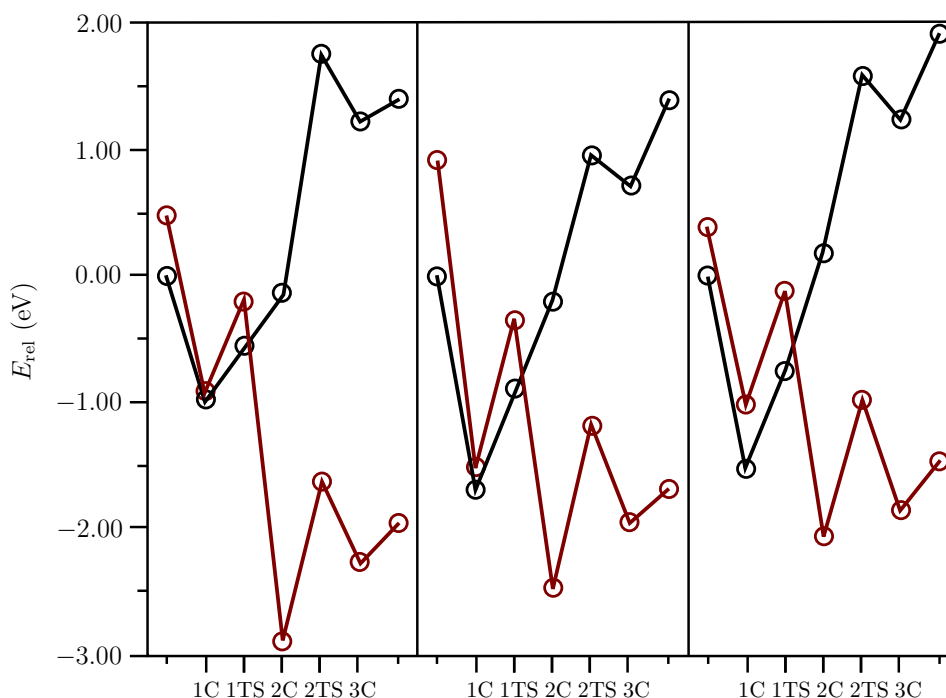
\*Se eligió  $D_2O$  en lugar de  $H_2O$  para relajar los requisitos de resolución del espectrómetro y distinguir entre agua añadida y agua de fondo

eficiencia de las reacciones (2.7) no es predecible solo con consideraciones termodinámicas. Curiosamente, las reacciones de transferencia de átomos de O con cationes atómicos en estados electrónicos de alto espín a menudo exhiben bajas eficiencias de reacción. De acuerdo con los autores del estudio, este hecho puede entenderse en términos de la pesencia de cruces entre sistemas [66]. En otras palabras, proponen la existencia de barreras introducidas por el cambio en la multiplicidad de espín, requerido para pasar de la superficie de energía potencial de reactivos a la de los productos.

Recientemente, Piris *et al.* [70] mostraron que los cálculos basados en la teoría de perturbaciones como Møller-Plesset de segundo orden (PNOF7-MP2<sup>†</sup>) y CASSCF/MCQDPT son confiables para estudios mecanísticos de alta precisión en reacciones de compuestos que contienen metales de transición. Concretamente, estos autores investigaron la reacción de deshidrogenación del H<sub>2</sub>O por el catión Sc<sup>+</sup>:



(la reacción de Sc<sup>+</sup> con NH<sub>3</sub> fue discutida previamente en la figura 2.8) y encontraron que, para ambos niveles de teoría: (i) la brecha energética singulete-triplete del catión Sc<sup>+</sup> se reproduce con exactitud, (ii) la energía de disociación calculada del complejo ión-molécula Sc(OH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> también se estima dentro del valor experimental, (iii) las frecuencias y los desplazamientos hacia el rojo de las bandas vibracionales simétrica y antisimétrica del enlace O – H concuerdan satisfactoriamente con las mediciones experimentales, (iv) las geometrías determinadas con ambos métodos perturbativos para los puntos estacionarios localizados, a lo largo de las superficies de energía potencial singulete y triplete, coinciden.



**Figura 2.10:** Superficies de energía potencial para el estado de espín triplete (curvas negras) y para el estado de espín singulete (curvas rojas), siguiendo el camino de reacción  $\text{Sc}^+(\text{}^3\text{D}/\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ScO}^+ + \text{H}_2$ . Panel izquierdo: PNOF7-MP2, panel central: B3LYP, panel derecho: MCQDPT [70]. Las etiquetas 1C, 1TS, 2C, 2TS y 3C identifican los puntos estacionarios localizados a lo largo del camino de reacción. Para todos los cálculos se utilizó el conjunto de base TZVP+.

<sup>†</sup>Estrictamente, el método PNOF7-MP2 es una combinación de funcionales de orbitales naturales con un enfoque perturbativo.

*Before the rain stops we can hear a bird. Even under the heavy snow we can see snowdrops and some new growth.*

*“Antes de que la lluvia se detenga, oímos cantar al pájaro. Incluso bajo la pesada nieve vemos campanillas y nuevos brotes.”*

Shunryu Suzuki (1904-1971)

# 3

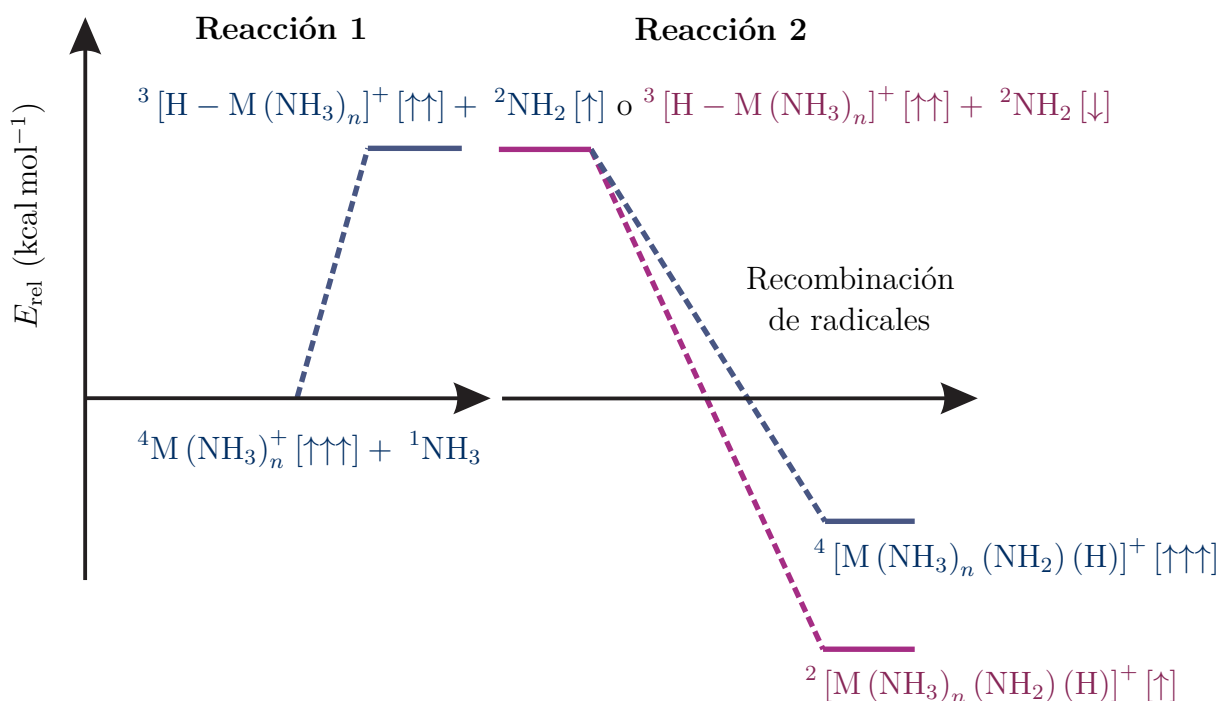
## Descripción del proyecto de tesis

### 3.1 Parte 1A. Estudio teórico de las interacciones de $\text{NH}_3$ con los complejos de metales de transición $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ )

Si bien algunos aspectos importantes en relación con la reactividad que obedecen las interacciones  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  han sido inferidos a partir de los estudios presentados en el capítulo anterior, investigaciones detalladas sobre los factores que determinan los patrones mecanísticos seguidos por estas reacciones no se han llevado a cabo. En esta investigación, hemos explorado teóricamente la adición secuencial de moléculas de  $\text{NH}_3$  a los cationes  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ru}^+$  y  $\text{Os}^+$  a través de cálculos CASSCF y CASPT2.

Con el propósito de llevar a cabo el análisis se consideraron dos posibles mecanismos. Para cada interacción investigada, se exploraron las rutas que conectan a los reactivos  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  con el complejo de adición  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  y las especies insertadas  $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H})(\text{NH}_2)^+$  a través de un mecanismo de adición oxidativa. Asimismo, se analizó la viabilidad de utilizar un esquema de reacción de dos pasos que involucra la formación y posterior recombinación de los fragmentos radicales  $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H})^+ + \text{NH}_2$ . Estos últimos se obtienen mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno del  $\text{NH}_3$  por el fragmento metálico  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  (ver Figura 3.1). Esta propuesta mecanística permitiría racionalizar la formación de las especies insertadas  $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H})(\text{NH}_2)^+$  y la activación del fuerte enlace N – H del amoníaco. Un esquema de reacción radicalario similar se ha utilizado en contribuciones precedentes para explicar los productos detectados en otras reacciones [71–76], así como la aparición de cambios en la multiplicidad de espín en los mismos. Aunque las determinaciones por espectrometría de masas para estas reacciones han inspirado el presente estudio, esta investigación doctoral se centra principalmente en la búsqueda y análisis de los factores que podrían ser relevantes en la determinación del papel de las interacciones metal-ligando en la activación del  $\text{NH}_3$  por amino-complejos producidos por adición secuencial de ligandos de amoníaco al centro metálico  $\text{M}^+$ . Incluso cuando nuestros modelos de reacción no consideran las condiciones experimentales de las determinaciones

espectrométricas, existe una buena concordancia entre los resultados teóricos presentados aquí y los obtenidos experimentalmente para las interacciones investigadas.



**Figura 3.1:** Esquema global de dos reacciones propuesto: formación de las especies radicalarias (reacción 1), y recombinación de fragmentos radicalares para generar las especies insertadas vinculadas con los productos detectados (reacción 2). Se esquematiza el caso hipotético en el que los reactivos  $^4M(\text{NH}_3)_n^+ + ^1\text{NH}_3$  se encuentran en un estado electrónico fundamental cuádruplete.

### 3.2 Parte 1B. Exploración del potencial de los complejos $M(\text{NH}_3)_n^+$ ( $M = \text{Zr}, \text{Re}$ ) para activar la molécula de $\text{NH}_3$

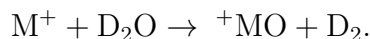
Otros aspectos intrigantes que surgen de los estudios experimentales informados en la referencia [52] siguen sin ser explorados. Por ejemplo, la interacción de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Re}^+$  no conduce a productos de eliminación de  $\text{H}_2$ . Este hecho es particularmente interesante porque las reacciones del  $\text{NH}_3$  con todos los iones de transición restantes de la tercera serie generan  $\text{H}_2$  como producto. Sin embargo, para esta reacción solo se detecta el aducto  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  (una defectuosa resolución de los datos evita observar aductos de mayor coordinación) [148]. Los iones restantes de la tercera fila por su parte, interactúan atractivamente con cinco o seis moléculas de  $\text{NH}_3$ . De hecho, las reacciones de  $\text{NH}_3$  con iones de transición tempranos (que evolucionan a productos de eliminación de  $\text{H}_2$ ) también exhiben formación de complejos de alta coordinación (hasta seis moléculas de  $\text{NH}_3$ ). Esto sugiere que el entorno de coordinación podría estar desempeñando un papel relevante en la determinación de los patrones de reactividad exhibidos por estas reacciones. Para abordar estos aspectos, se investigaron las interacciones del amoníaco con  $\text{Zr}^+$  y  $\text{Re}^+$ . Como se mencionó anteriormente, la reacción con el monocatión de renio muestra la coordinación  $\text{NH}_3$  más baja de todos los iones de transición investigados en la referencia [52]. Mientras tanto, la reacción correspondiente con  $\text{Zr}^+$  alcanza la máxima coordinación observada

para estas reacciones ( $n = 6$ ). Particularmente, hemos centrado nuestra atención en la competencia entre aquellos canales de reacción que conducen a la formación de los complejos de adición  $M(NH_3)_n^+$  y aquellos que dan lugar a las especies insertadas en el metal  $[H - M(NH_3)_n - NH_2]^+$  (a partir de las cuales se pueden obtener productos de eliminación de  $H_2$ ).

Como se analiza en el Capítulo 6, los perfiles de energía calculados para estas interacciones permiten inferir características clave acerca del papel que desempeñan los ligandos en sus patrones de reactividad y distribución de productos [79, 80]. Además de generar especies de alta coordinación, la interacción de  $Zr^+$  con  $NH_3$  presenta aspectos intrigantes que deben abordarse para llegar a una descripción consistente de sus patrones de reactividad. En particular, Blagojevic *et al.* [52] han propuesto que la reacción que conduce a los productos de eliminación de  $H_2$  observados para esta reacción, sigue un mecanismo que implica un cruce entre sistemas entre las curvas de energía potencial cuádruple y doblete que emergen de los reactivos  $Zr^+ + NH_3$ . Sin embargo, como se analiza más adelante, esta suposición no está respaldada por el valor calculado para la constante de acoplamiento espín-órbita entre esos estados electrónicos [80]. Por esta razón, la presente contribución también explora la viabilidad de que los productos de eliminación de  $H_2$  detectados para esta interacción estén conectados con los reactivos a través de un esquema de reacción de radicales de dos pasos (como el presentado en la Figura 3.1, que involucra la formación y recombinación de las especies que surgen de la escisión homolítica del enlace NH del amoníaco). De modo que este esquema permitiría explicar el cambio en la multiplicidad de espín entre los reactivos y los productos sin invocar cruces entre sistemas correspondientes a estados electrónicos de diferente espín también para las interacciones del amoníaco con  $Zr^+$  y  $Re^+$ .

### 3.3 Parte 2. Estudio teórico de las interacciones de $H_2O$ con los complejos de metales de transición $M(H_2O)_n^+$ ( $M = Ti, Zr, Hf$ )

En la segunda parte de la presente contribución, centramos nuestra atención en los resultados informados por Cheng *et al.* [66] para las reacciones de adición sucesiva de  $D_2O$  a cationes de elementos de transición del grupo 4:  $Ti^+$ ,  $Zr^+$  y  $Hf^+$  (sección 2.6). En dicho trabajo, son reportados coeficientes de velocidad y distribuciones de productos para estas tres reacciones en fase gas. Se observan canales de reacción principales que conducen a la transferencia de átomos de oxígeno.



En particular, de acuerdo con los autores, los productos de las interacciones  $M^+ + D_2O$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) son:

- $Ti^+ + D_2O$ : El producto principal es  ${}^+TiO$ , y los productos de orden superior son los iones  ${}^+TiO(H_2O)_{1-5}$ .
- $Zr^+ + D_2O$ : El producto principal es  ${}^+ZrO$ , y los iones de productos de orden superior son  ${}^+ZrO_2D(D_2O)_{0-3}$  y  ${}^+ZrO(D_2O)_{1-4}$ .
- $Hf^+ + D_2O$ : El producto principal es  ${}^+HfO$ . La posterior transferencia de un grupo OD al ion-óxido  ${}^+HfO$  conduce a una mayor oxidación del centro metálico para

formar el complejo  $^+\text{HfO}_2\text{D}$ . Adiciones posteriores de  $\text{D}_2\text{O}$  a los cationes  $^+\text{HfO}$  y  $^+\text{HfO}_2\text{D}$  que ocurren de manera secuencial, forman los complejos de orden superior detectados  $^+\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$  y  $^+\text{HfO}_2\text{D}(\text{D}_2\text{O})_{0-4}$ .

La evidencia experimental también apunta a que la transferencia de átomos de oxígeno tiene lugar con baja eficiencia [0.018, 0.12, 0.34, para las reacciones de  $\text{D}_2\text{O}$  con  $\text{Ti}^+(^4\text{F})$ ,  $\text{Zr}^+(^4\text{F})$  y  $\text{Hf}^+(^2\text{D})$ , respectivamente] incluso cuando este proceso es exotérmico [66]. Estas bajas eficiencias podrían entenderse, de acuerdo con los autores, en términos del cambio en el espín electrónico requerido para proceder desde la superficie de energía potencial de reactivos hasta la de los productos. Recordemos además que en estos experimentos la participación de estados excitados del  $M^+$  no es del todo clara. De hecho, en el diseño experimental (Figura 2.5, sección 2.4) el grado exacto de relajación electrónica es incierto.

En vista de que prevalecen aspectos sin esclarecer sobre la distribución de productos observados para las reacciones  $M^+ + \text{D}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ), la segunda parte del presente documento pretende ofrecer una racionalización de los factores que podrían estar determinando el patrón de reactividad que obedecen estas reacciones. A tal efecto, la realización de cálculos teóricos puede suministrar la información adicional requerida para lograr una mejor comprensión de sus mecanismos. La presente investigación en consecuencia, aborda el estudio teórico *ab initio* de la interacción de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  con los cationes  $\text{Ti}^+(^4\text{F})$ ,  $\text{Zr}^+(^4\text{F})$  y  $\text{Hf}^+(^2\text{D})$  en su estado fundamental a través de cálculos basados en el método CASSCF, seguidos de un tratamiento de teoría de perturbaciones a segundo orden de la correlación dinámica. Este enfoque es habitualmente conocido como perturbaciones a segundo orden basado en un estado de referencia multiconfiguracional CASSCF/CASPT2. Como sabemos, este método es utilizado también en la primera parte de la investigación para tratar las interacciones  $M^+ + \text{NH}_3$ .

Como ha sido mencionado previamente en el capítulo 2, los distintos patrones de reactividad seguidos por las interacciones  $M^+ + \text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  en fase gaseosa se pueden atribuir a la configuración electrónica y al estado de espín del catión metálico  $M^+$  que reacciona. Sin embargo, la estructura electrónica de aquellos sistemas que contienen átomos de elementos de transición es difícil de modelar con la mayoría de los métodos DFT. Esto se debe a que estas aproximaciones no consideran adecuadamente los fuertes efectos de correlación dinámica y estática que surgen como resultado de las capas  $d$  incompletas de los metales de transición. Este hecho obliga a efectuar los análisis teóricos sobre estas interacciones con un mayor nivel de precisión; lo que implica hacer uso de métodos basados en una función de onda multiconfiguracional para tener en cuenta adecuadamente los efectos de correlación electrónicos. No hace falta decir que hay un precio que pagar: los requerimientos y tiempos computacionales aumentan enormemente. Desafortunadamente, esto termina limitando el tamaño de los sistemas que se pueden estudiar y la flexibilidad de la función de onda. Además de dificultar la inclusión de otros elementos de cálculo que permitirían modelar con mayor precisión las condiciones de reacción experimentales.

*Radices scientiae amarae sunt, fructus dulces.*

“Las raíces de la ciencia son amargas, mientras que los frutos son dulces.”

Máxima del latín

# 4

## MARCO TEÓRICO

*Quantum scimus – gutta est, ignoramus mare.*

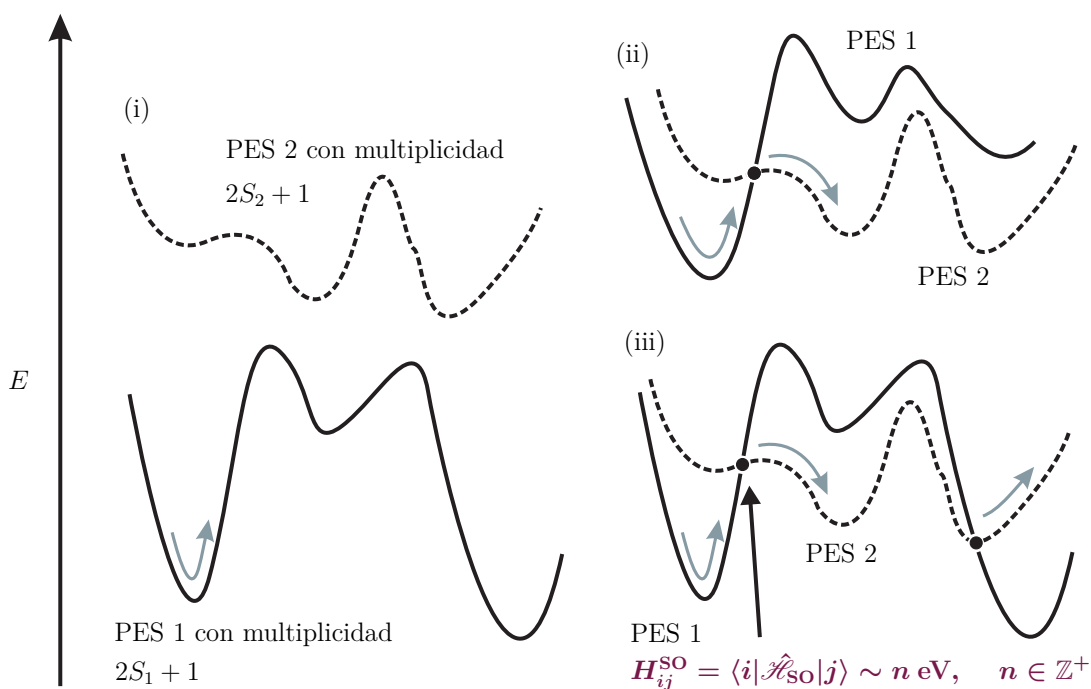
“Lo que conocemos es una gota, lo que no conocemos es un mar.” Frase del latín



La aplicabilidad de las leyes de la física a los fenómenos químicos es, a fecha de hoy, universalmente reconocida. Su notorio éxito ha puesto de manifiesto que todas las interrogantes de la química son en última instancia reducibles a problemas de naturaleza matemática. Dadas las masas del protón y el electrón, junto con su carga [y varias constantes fundamentales tales como la velocidad de la luz ( $c$ ) y la constante de Plank ( $h$ )], las ideas y ecuaciones de la mecánica cuántica suministran, al menos en principio, toda la información que se puede conocer acerca de un sistema constituido por una colección de estas partículas. En particular, un tratamiento mecanocuántico nos permite calcular la energía de cualquier disposición específica de átomos, hallando la función de onda que describe la distribución de las partículas que componen el sistema. En química, usualmente se supone que el movimiento de los electrones es muy rápido comparado con el de los núcleos mucho más pesados, por lo que las funciones de onda se calculan describiendo la distribución de electrones para una configuración fija de los núcleos. El concepto de cuantización de la energía significa que, a diferencia de lo que sucede en mecánica clásica, no todas las energías están permitidas para el sistema, de modo que éste sólo puede existir en uno de varios estados, cada uno con una función de onda asociada y energía diferentes. Para la mayoría de moléculas, el estado de energía más baja (estado basal o fundamental) es considerablemente de menor en energía que todos los demás estados, y éste continúa siendo cierto durante cualquier transformación química que experimenta. Este hecho dió origen al paradigma de la conservación de espín, esto es, que una reacción química se lleva a cabo sobre una superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) con multiplicidad de espín uniforme. Aquellos procesos químicos que exhiben dicha conservación de espín se han clasificado en términos de una *reactividad de un sólo estado* (*SSR*, por sus siglas en inglés) [81] como reacciones **permitidas por espín** o electrónicamente *adiabáticas*.



En años recientes, se ha propuesto que el paradigma de la SSR tiene un congénere relevante (principalmente en química organometálica), a saber, la *reactividad de dos estados* (TSR, por sus siglas en inglés) [82]. Aquí, dos o más superficies de energía potencial de distinta multiplicidad de espín conectan reactivos y productos. Dicho de otra manera, este tipo de reacciones *no adiabáticas* implican cruces entre estados de diferente multiplicidad de espín a lo largo del camino de reacción que vincula a reactivos con productos (ver Figura 4.1). Si bien los ejemplos clásicos de TSR están por lo general confinados a reacciones en las que participan átomos pesados [84] (átomos de metales de transición de la segunda y tercera series por ejemplo), varios trabajos [81, 85] sugieren que la TSR no se limita a sistemas moleculares grandes, sino que la participación de más de una superficie de energía potencial en las trayectorias de reacción es una característica clave y fundamental de muchas transformaciones químicas.



**Figura 4.1:** Superficies de energía potencial esquemáticas para (i) una reacción adiabática que se produce sobre una única superficie de energía potencial correspondiente a estados electrónicos puros de espín, (ii) una reacción no adiabática que implica un cambio en el estado electrónico, y (iii) una reacción que involucra dos cambios en el estado electrónico [83].

## 4.1 Acoplamiento espín-órbita y cruces entre sistemas en moléculas

El *cruce entre sistemas* (ISC, por sus siglas en inglés), es decir, la transición no radiativa entre dos estados electrónicos de distinta multiplicidad ocurre en presencia de **acoplamiento espín órbita** (SOC, por sus siglas en inglés) y está formalmente prohibido en ausencia de él [86]. En reacciones químicas, además, los efectos de un SOC significativo pueden ser múltiples [87]:

- La energía y geometría del estado electrónico fundamental de cada especie pueden

verse directamente afectadas.

- Los estados excitados pueden interactuar con el estado fundamental.
- El efecto del SOC afecta a la entalpía y a otras propiedades termodinámicas de reacción a través de la función de partición electrónica.

### 4.1.1 Acoplamiento espín-órbita

Esta sección ofrece una descripción cualitativa sobre el origen de la interacción espín-órbita. En un sentido amplio, el SOC es la interacción entre el espín de una partícula y su momento angular orbital [88]. El SOC es un efecto relativista\* [89]. Una interpretación física simple del SOC [100] puede obtenerse imaginando que nosotros mismos estamos montados en un electrón de un átomo. Desde nuestro punto de vista, el núcleo se mueve en torno al electrón (del mismo modo que el Sol parece moverse alrededor de la Tierra). Este movimiento relativo del núcleo genera un campo magnético que interactúa con el momento magnético de espín del electrón, dando el término de interacción espín-órbita en el Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$ . La energía de interacción de un momento magnético  $\mathbf{m}$  con un campo magnético  $\mathbf{B}$  viene dada por  $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$ . El momento magnético de espín del electrón es proporcional a su momento angular de espín  $\mathbf{S}$ , y el campo magnético que surge del movimiento nuclear aparente es proporcional al momento angular orbital del electrón  $\mathbf{L}$ . Por lo tanto, la interacción espín-órbita es proporcional a  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ . El producto escalar de  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  depende de la orientación relativa de estos dos vectores. El momento angular electrónico total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  también depende de la orientación relativa de  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$ , por lo que la energía de interacción espín-órbita depende de  $\mathbf{J}$ .

Para un sistema atómico dado, la magnitud del acoplamiento espín-órbita escala aproximadamente con la cuarta potencia de la carga nuclear  $Z$  debido a la dependencia  $Z/r^3$  de su término principal monoeléctrico [ver ecuación (4.1)] [90]. Los valores típicos van desde unas décimas de milielectronvoltios en elementos  $2p$  hasta varios electronvoltios en elementos con capa de valencia  $6p$  [91]. Por tanto, se espera que el SOC sea muy pequeño para átomos de elementos ligeros, y que ésto continúe siendo cierto para moléculas que contienen dichos átomos. En tal caso, los niveles de energía y las funciones de onda del Hamiltoniano completo, incluido  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$ , se acercarán a los del Hamiltoniano aproximado sin  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$  [92].

De acuerdo con el modelo de Landau-Zener [93], si dos estados electrónicos  $|i\rangle$  y  $|j\rangle$  de distinta multiplicidad se encuentran muy cercanos en energía, se necesita que el elemento de matriz de acoplamiento espín-órbita  $H_{ij}^{\text{SO}} = \langle i | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | j \rangle$  sea de magnitud considerable para inducir una transición eficiente entre los estados. Mientras que dicha transición ocurre raramente en reacciones en el estado basal electrónico de moléculas ligeras, corresponde a una situación estándar en procesos moleculares que involucran estados electrónicamente excitados.

El operador de acoplamiento espín-órbita más renombrado es el de Breit-Pauli. Éste fue originalmente derivado por Pauli [90] en 1927. Pauli inició su tratamiento a partir de la ecuación de Schrödinger de una molécula en un campo eléctrico y magnético externo.

---

\*El SOC surge naturalmente en la teoría relativista completa de una partícula para sistemas de espín  $1/2$ . En átomos de un electrón, el momento angular de espín  $s$  y el momento angular  $\ell$  del electrón no se conservan por separado: éstos están acoplados y sólo el momento angular electrónico total resultante  $j$  es un número cuántico aceptable [89]. Aunque es de importancia fundamental, una teoría relativista de un electrón no es particularmente útil para aplicaciones químicas. Para poder describir sistemas moleculares, se requiere una extensión de muchos cuerpos de esta teoría.

El operador de Breit-Pauli se obtiene suponiendo que el potencial escalar es puramente coulombico y que el campo magnético surge del momento magnético intrínseco asociado con el espín electrónico. Bajo esta premisa se obtienen operadores que acoplan el momento angular orbital con el momento angular de espín electrónico. En unidades atómicas<sup>†</sup>, el operador de espín-órbita de Breit-Pauli se escribe

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}^{\text{BP}} = \frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{iI} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j). \quad (4.1)$$

Aquí,  $i$  y  $j$  etiquetan electrones,  $Z_I$  es la carga del núcleo  $I$  y  $c$  la velocidad de la luz. El operador monoeléctrico del primer miembro del lado derecho de la ecuación (4.1) describe la interacción del momento magnético de espín del electrón  $i$  con el momento magnético que surge de su órbita en el campo del núcleo  $I$ . El segundo miembro a la derecha de (4.1) es una contracción del término de dos electrones relacionado con el movimiento del electrón  $i$  en el campo del electrón  $j$  y los términos que describen el acoplamiento entre el momento magnético de espín del electrón  $i$  y el momento magnético orbital del electrón  $j$  y viceversa. A pesar de su popularidad en química cuántica, el operador SOC de Breit-Pauli suele conducir a un *colapso variacional*<sup>‡</sup> en los cálculos moleculares [91].

## 4.2 Reacciones permitidas y prohibidas por espín

En las reacciones químicas, los electrones de enlace se redistribuyen para que los enlaces químicos se rompan y se formen. Cuando algunos electrones de los reactivos quedan desapareados tras la transformación, puede suceder un cambio del espín electrónico total. Estos cambios en el espín se han denominado **prohibidos por espín**<sup>§</sup> [83] ya que no están permitidos formalmente por la mecánica cuántica no relativista. No obstante, es más apropiado decir que están asociados con un cierto grado de *prohibición de espín*, que está determinado por la magnitud del término de acoplamiento espín-órbita del Hamiltoniano del sistema. De este modo, los cambios de espín tienden a estar más estrictamente prohibidos cuando los electrones afectados se localizan en átomos ligeros como el carbono, y menos cuando están en átomos mucho más pesados como metales de transición, lantánidos y actínidos.

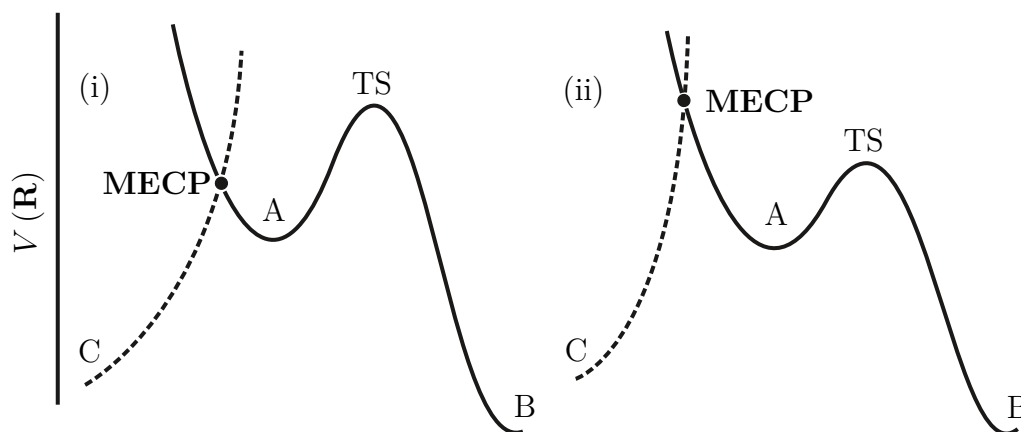
El punto más bajo en energía donde dos superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de distinta multiplicidad se intersectan recibe el nombre de *punto de cruce de mínima energía* (MECP, por sus siglas en inglés) [95] y da, en efecto, la ubicación sobre las PES donde ocurre el cambio en el espín. La localización de MECPs puede proporcionar información crucial [96] en la elucidación del mecanismo de una reacción.

<sup>†</sup>Las *unidades atómicas* forman un sistema de unidades donde los valores numéricos de las siguientes seis constantes físicas se definen como la unidad: el radio de Bohr  $a_0$ , la masa en reposo del electrón  $m_e$ , la carga elemental  $e$ , la constante normalizada de Plank  $\hbar$ , la energía de Hartree  $E_h$  y la constante de Coulomb  $1/(4\pi\epsilon_0)$ .

<sup>‡</sup>Un colapso variacional se refiere a la aparición de valores espurios de energía mucho menores que la energía exacta del estado calculado haciendo uso de métodos relativistas.

<sup>§</sup>En una reacción prohibida por espín la transformación de reactivos a productos requiere que el sistema cambie de la superficie de energía potencial correspondiente al estado de espín inicial a la respectiva al estado del producto. De hecho, en algunos casos, las reacciones precisan de más de un cambio, por ejemplo, si el mecanismo implica un intermediario con un estado de espín diferente al de los reactivos y productos. Esto significa que una reacción puede estar prohibida por espín incluso si los reactivos y productos tienen el mismo estado de espín (siempre que se produzca más de un cambio de espín).

Consideremos por ejemplo, un intermediario reactivo A que puede evolucionar siguiendo dos trayectorias de reacción en competencia. Una de ellas conduce al producto B a través de un estado de transición usual y la otra, lleva a una especie C de distinta multiplicidad de espín por medio de un MECP. En tal caso, las energías relativas del MECP y del estado de transición (TS) determinarán cuál de las dos vías estará favorecida: si el MECP es considerablemente inferior en energía que el TS [caso (i) en la Figura 4.2], entonces el camino prohibido por espín debería dominar, o viceversa si es significativamente mayor [caso (ii) de la Figura 4.2].



**Figura 4.2:** Pasos de reacción prohibidos por espín y permitidos por espín en competencia. La reacción a través del MECP domina en el caso (i), mientras que la reacción adiabática sobre el estado de transición es favorecida en el caso (ii) [83]. El MECP es el punto sobre las dos superficies de energía potencial donde ambos estados de distinta multiplicidad comparten la misma geometría y energía.

Para procesos bimoleculares, si únicamente uno de los reactivos tiene capa abierta, entonces la multiplicidad de espín total del sistema reaccionante será simplemente la del reactivo que contiene electrones desapareados. En cambio, para sistemas en los que ambas especies reactivas tienen electrones no apareados, varios estados de espín total (con los valores permitidos de número cuántico de espín  $S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$ ) son posibles. De este modo, la interacción de dos fragmentos doblete podría ocurrir sobre superficies de energía potencial singulete o triplete. Esto significa que algunas transformaciones en las que el espín total cambia pueden no ser prohibidas por espín. Basados en esta observación, Torres *et al.* en su estudio teórico de las interacciones  $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$  ( $n = 1 - 4$ ) [97],  $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CN}$  [98] y  $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CH}_3$ , han propuesto un modelo de dos reacciones secuenciales permitidas por espín que consiste en la formación de especies radicales a partir de los reactivos en una primera etapa, y su posterior recombinación en una segunda etapa como consecuencia de las condiciones de confinamiento. Dicho modelo, ha permitido explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental, como el cambio en la multiplicidad de espín que exhiben los mismos respecto a los reactivos en condiciones de aislamiento matricial. La ventaja que presenta este esquema sobre otros modelos utilizados previamente para el estudio de este tipo de interacciones, reside en que dentro de este enfoque no se requiere considerar MECPs. Este hecho resulta particularmente importante en la descripción de interacciones en las que participan átomos relativamente ligeros, para las que no se espera que este tipo de cruces entre sistemas electrónicos de diferente multiplicidad tengan un papel relevante.

## 4.3 Teoría multiconfiguracional SCF

Los cálculos de mecánica cuántica molecular que sustentan los análisis de estructura y energética propuestos en este trabajo y, desde luego, las conjeturas que derivan de ellos, se basan todos en el método de **Campo Autoconsistente en un Espacio Activo Completo**, (**CASSCF**, por sus siglas en inglés) [104] (sección 4.6). Este método representa una extensión del modelo de Hartree-Fock (HF) [115] especialmente conveniente en aquellas situaciones donde la naturaleza multiconfiguracional del sistema es importante, manteniendo en la medida de lo posible la simplicidad conceptual del modelo de HF. Más aún, el método CASSCF tiene muchas ventajas por encima de otros niveles de cálculo<sup>¶</sup>: (i) puede aplicarse tanto a estados excitados como al estado fundamental; (ii) es consistente en tamaño, y (iii) está bien definido en toda la PES de una reacción química si se elige un *espacio activo* adecuado [106]. Sin embargo, CASSCF únicamente toma en cuenta la correlación electrónica estática y no la dinámica (ver apéndice A para una discusión detallada sobre los efectos de correlación electrónica), de modo que resulta imprescindible disponer de una metodología de cálculo capaz de incluir ambos tipos de correlación electrónica. Nuestra elección fue estudiar la PES de las interacciones  $M^+ + \text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  haciendo uso del modelo CASPT2 [125, 126] (sección 4.7), una herramienta poderosa para investigar con gran precisión estructuras electrónicas de sistemas moleculares relativamente pequeños, más eficiente y accesible que otros métodos basados en el enfoque CASSCF que también incluyen correlación dinámica [MRCI (*Interacción de configuraciones multirreferencial*) y MRCC (*Cúmulos acoplados multirreferencial*)], por ejemplo].

Así pues, las próximas secciones de este capítulo tienen como intención introducir aquellos conceptos, constructos e ideas provenientes de la química cuántica multiconfiguracional que sirven en conjunto, como la base teórica de la presente contribución. Partiremos desde el método simple de **campo autoconsistente multiconfiguracional** (MC-SCF, por sus siglas en inglés) [108] hasta la técnica avanzada multirreferencial CASPT2 que suministra una función de onda con simetrías espacial y de espín bien definidas, ideal para el análisis detallado de las interacciones químicas que nos interesan aquí.

Es bien sabido que la aproximación mono-configuracional de HF para un sistema multielectrónico tiene muchas limitaciones inherentes. Sin embargo, la sencillez conceptual del modelo de HF, junto con todas las simplificaciones matemáticas que conlleva, resultan particularmente atractivas en el desarrollo de enfoques *post-Hartree-Fock*. El método MC-SCF suministra funciones de onda de mayor calidad que las que ofrece la teoría de HF, y por consiguiente, conduce a una mejor descripción de los fenómenos de interacción entre sistemas atómicos o moleculares, manteniendo a la vez, la simplicidad de asignar electrones a espín-orbitales.

En el método de Interacción de Configuraciones (CI, por sus siglas en inglés) [109], en ocasiones resulta evidente que ciertas configuraciones de la expansión lineal de CI contribuyen más que otras a la función de onda. En particular, si deseamos estudiar un sistema en el cual, un enlace químico se forma (o se está rompiendo), entonces requeriremos varias configuraciones para su apropiada descripción. Para ilustrar por qué esto es así, considérese la disociación de una molécula diatómica homopolar en sus átomos constituyentes. En el caso de tal proceso de ruptura de enlace, existe una *cuasidegeneración* de los orbitales de enlace y de antienlace en cuestión, esto es, la igualdad aproximada de sus energías.

---

<sup>¶</sup>La química cuántica computacional contemporánea se halla dominada por la *Teoría de funcionales de la densidad* (DFT) y el método de *Cúmulos Acoplados* (CC). Si bien es cierto que ambos métodos gozan de abrumadora popularidad dada la simplicidad que supone su manejo (y debido a que DFT puede aplicarse a sistemas tan grandes como biomoléculas), tienen, sin embargo, varios fallos e inconvenientes en áreas cruciales de aplicación como estados excitados, fotoquímica y química de elementos pesados.

Las configuraciones, que pueden ser construidas por diversas ocupaciones de estos orbitales, tienen energías muy similares y, consecuentemente, sus contribuciones a la función de onda son de magnitud similar y deben por tanto, ser incluidas en la función de onda total.

En esta sección se discute la teoría multiconfiguracional SCF de estructura electrónica en términos de una partición de la función de onda molecular exacta expresada como una combinación lineal de todas las configuraciones electrónicas posibles (la función de onda de *interacción de configuraciones completa*<sup>¶</sup>). Cada configuración electrónica se representa ya sea por **determinantes de Slater (SDs)** o por **funciones de configuración de estado (CSFs)**, por sus siglas en inglés) adaptadas por espín. Conceptualmente, el enfoque multiconfiguracional se basa en una idea muy simple: la partición de la función de onda en dos contribuciones:

$$|\Psi\rangle = c_L |\Psi_L\rangle + c_S |\Psi_S\rangle, \quad (4.3)$$

donde  $|\Psi_L\rangle$  incluye las configuraciones electrónicas más importantes dentro de la expansión full CI de la función de onda, mientras que el resto están comprendidas en  $|\Psi_S\rangle$ . En consecuencia, el coeficiente  $c_L$  debería aproximarse a uno y  $c_S$  a cero.  $|\Psi_L\rangle$  se construye a partir de un conjunto limitado de orbitales moleculares, popularmente denominado *espacio activo* [111]. Así, la función de onda MC-SCF se genera entonces como una interacción de configuraciones completa en el subespacio de estos orbitales activos. Los coeficientes de expansión lineal de las configuraciones y los coeficientes orbitales se determinan sobre la base del principio variacional. La segunda parte,  $|\Psi_S\rangle$ , se determina en un paso posterior usando técnicas de interacción de configuraciones o teoría de perturbaciones. Si bien la partición de la función de onda en dos componentes se fundamenta en una noción muy sencilla, dista mucho de ser una tarea trivial en la práctica. Así por ejemplo, definir los orbitales que se incluirán en la función de onda MC-SCF y su estructura básica (ocupación) requiere conocimiento sobre la estructura electrónica general del sistema que estamos estudiando y puede convertirse en una compleja labor. Cabe mencionar que el espacio orbital debe ser lo suficientemente grande como para incluir todas las situaciones (configuraciones) electrónicas físicamente relevantes para la superficie de energía potencial que estamos estudiando. Si estuviéramos estudiando un sistema molecular en su estado fundamental cerca de la geometría de equilibrio, podría bastar el uso de una CSF en  $|\Psi_L\rangle$ , la configuración de Hartree-Fock. Sin embargo, usualmente estamos interesados en porciones más grandes de la superficie de energía potencial, por ejemplo, cuando estudiamos una reacción química. Por lo tanto, necesitamos un espacio activo capaz de describir simultáneamente un elevado número de funciones de configuración electrónicas.

---

<sup>¶</sup>La función de onda exacta para un sistema de  $N$  electrones (en la aproximación de Born-Oppenheimer) puede escribirse como [110]

$$|\Psi^N\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,\alpha} c_a^\alpha |\Phi_a^\alpha\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ \alpha<\beta}} c_{ab}^{\alpha\beta} |\Phi_{ab}^{\alpha\beta}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ \alpha<\beta<\gamma}} c_{abc}^{\alpha\beta\gamma} |\Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma}\rangle + \dots, \quad (4.2)$$

donde  $|\Phi_0\rangle$  es la configuración de Hartree-Fock,  $|\Phi_a^\alpha\rangle$  es una configuración en la que una sola excitación de un electrón del espín-orbital ocupado  $\chi_a$  al espín-orbital vacante  $\chi_\alpha$  ha tenido lugar. Del mismo modo,  $|\Phi_{ab}^{\alpha\beta}\rangle$  es una configuración en la que una excitación doble de  $\chi_a$  a  $\chi_\alpha$  y de  $\chi_b$  a  $\chi_\beta$  ha sucedido,  $|\Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma}\rangle$  es una configuración con triple promoción electrónica, etc. Si todas las configuraciones posibles que se pueden formar a partir de un conjunto de base dado se utilizan en la ecuación (4.2), el cálculo de función de onda se conoce como **interacción de configuraciones completa**.

## 4.4 Método clásico MC-SCF

Motivados por el hecho de que en los métodos de CI convencionales, los orbitales usados con fines de correlación electrónica no suelen ser los óptimos, J. Hinze y C. J. Roothan [108] desarrollaron la Teoría Multiconfiguracional MC-SCF en 1967. Así, por ejemplo, los orbitales virtuales determinados por medio de cálculos HF que son frecuentemente utilizados con propósitos de correlación en los estudios de CI, resultan esencialmente de los requerimientos de ortogonalización y no están optimizados para su uso. A fin de superar este inconveniente, en el método MC-SCF se optimizan los orbitales empleados con propósitos de correlación, al mismo tiempo que se optimizan los coeficientes lineales de las configuraciones [112].

La función de onda total MC-SCF de un sistema constituido por  $N$  electrones toma la forma de una combinación lineal finita de CSFs:

$$|\Psi_{\text{MC-SCF}}^N\rangle = \sum_a A_a |\Phi_a^N\rangle, \quad (4.4)$$

donde las  $|\Phi_a^N\rangle$  son configuraciones ortonormales que están compuestas de un único o múltiples SDs, y  $A_a$  es el coeficiente de CI de la configuración  $|\Phi_a^N\rangle$ . En un tratamiento convencional de CI, la energía es minimizada sólo con respecto a los coeficientes de la expansión lineal  $A_a$ , y los orbitales utilizados en las configuraciones se asumen conocidos (es decir, fijos respecto a la minimización). En el método MC-SCF sin embargo, los orbitales que conforman cada configuración varían con la finalidad de minimizar la energía total. Por ejemplo, si  $|\Phi_a^N\rangle$  es una configuración de un solo determinante de espín-orbitales de Slater, esto es,

$$|\Phi_a^N\rangle = N' \det \{ \chi_1^a(1) \chi_2^a(2) \cdots \chi_N^a(N) \}, \quad (4.5)$$

donde  $N'$  es una constante de normalización, y

$$\chi_j^a = \sum_k c_{jk}^a \phi_k^a \quad (4.6)$$

son espín-orbitales construidos a partir de un conjunto completo de base  $\{\phi_a\}$ , entonces el procedimiento MC-SCF determina los valores óptimos no sólo de los coeficientes  $c_{jk}^a$  de las funciones de base, sino también de los coeficientes lineales  $A_a$ . Conjuntamente, este proceso se repite para cada configuración en la expansión de CI de la ecuación (4.4).

La optimización simultánea de coeficientes CI y coeficientes orbitales resulta en dos conjuntos de ecuaciones que tienen que satisfacerse a la vez. El primero de ellos, es usado para obtener las energías totales y coeficientes  $A_a$  de CI, y es la ecuación secular ordinaria:

$$\det(\mathcal{H} - EI) = 0. \quad (4.7)$$

Por otro lado, el segundo conjunto de ecuaciones se relaciona con la búsqueda de los orbitales óptimos, labor que supone las mayores complicaciones, ya que la descripción orbital puede, al menos en principio, ser diferente para cada configuración. En específico, la minimización de la energía total con respecto a los  $c_{jk}^a$  para encontrar los orbitales [para una base dada  $\{\phi_a\}$ ], conduce a ecuaciones similares a las que aparecen en la teoría convencional de HF, pero contienen términos adicionales que aparecen debido a la dependencia de los orbitales con la configuración particular considerada. En particular, las ecuaciones de Fock a resolver están dadas por

$$\mathbf{F}_i \mathbf{C}_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \mathbf{S} \mathbf{C}_j, \quad (4.8)$$

donde

$$\mathbf{F}_i = \sum_a n_{ia} A_a^2 \left( \mathbf{h} + \sum_\nu \sum_j n_{ja} t_{ija}^\nu \mathbf{J}^\nu \mathbf{D}_j \right), \quad (4.9)$$

$$(\mathbf{D}_j)_{pq} = c_{jp} c_{jq}, \quad (4.10)$$

$$(\mathbf{J}^\nu)_{pq,rs} = \langle \phi_p | \hat{J}_{rs}^\nu | \phi_q \rangle \quad (4.11)$$

y

$$(\mathbf{h})_{pq} = \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_q \rangle. \quad (4.12)$$

$\mathbf{S}$  es la matriz de traslape orbital,  $n_{ia}$  es la ocupación del orbital  $i$  en la configuración  $a$ ,  $\hat{h}$  es el operador monoeléctrico ordinario de la teoría de Hartree-Fock,  $t_{ija}$  es un coeficiente de acoplamiento, y  $(\mathbf{J}^\nu)_{pq,rs}$  es la integral de repulsión electrónica usual. El índice  $j$  suma sobre orbitales ocupados. En la ecuación (4.9) se aprecia cómo los diferentes orbitales surgen para distintas configuraciones, a través de sumas sobre configuraciones ( $\nu$  y  $a$ ). Por lo tanto, se supone que los coeficientes de configuración  $A_a$  son conocidos en la ecuación (4.9). Dado que los coeficientes  $A_a$  no pueden conocerse hasta que se determinen los coeficientes orbitales, se requiere un proceso de iteración múltiple, con la autoconsistencia en los coeficientes  $c_{ij}$  de un orbital molecular, necesarios en la solución de la ecuación (4.8), seguida de una *macroiteración* entre las ecuaciones (4.7) y (4.8) hasta que los valores de  $A_a$  y  $c_{ij}$  son autoconsistentes respecto a la siguiente iteración.

En síntesis, en el método MC-SCF clásico, nosotros:

- (i) Tomamos una expansión de CI finita (las CSFs y los orbitales para su construcción están fijos).
- (ii) Calculamos los coeficientes de las CSFs mediante el método variacional lineal de Raleigh-Ritz [113].
- (iii) Variamos los coeficientes LCAO en los espín-orbitales (4.6) manteniendo los coeficientes CI fijos para minimizar la energía.
- (iv) Volvemos al punto (i) hasta que se consiga la autoconsistencia.

Los primeros cálculos MC-SCF eran tediosos, sumamente lentos y a menudo, difíciles de convergir [112]. Pero quizá, el mayor inconveniente que enfrentó en su momento el enfoque clásico MC-SCF descrito anteriormente, fue la elección de las configuraciones a incluir (más allá de las primeras que son las obvias) en la construcción de la función de onda (4.4) [110]. Sucede pues que, se tenía que decidir previamente cuál era el conjunto suficiente de CSFs para la apropiada descripción del sistema, a fin de mantener la combinación lineal de CI tan corta como fuese posible y con ello, asegurar la viabilidad del cálculo en cuestión. Mientras que esto es bastante simple en sistemas como la molécula de  $\text{H}_2$ , se vuelve rápidamente una tarea laboriosa para sistemas de mayor tamaño.

Puede efectuarse un estudio MC-SCF exitoso sólo si se han seleccionado las configuraciones adecuadas. De hecho, dado que la convergencia del cálculo de MC-SCF es tan fuertemente dependiente de las condiciones de “entrada”, el uso de configuraciones erróneas o una base inadecuada pueden conducir a una situación divergente. Se ha acumulado sin embargo, una gran experiencia y datos a lo largo de muchos años en este sentido, dando lugar a algunas estandarizaciones y principios que funcionan como guía.



## 4.5 Método unitario MC-SCF

Otra versión del problema multiconfiguracional, sugerida por Lévy y Berthier [114], y posteriormente desarrollada por Dalgaard y Jørgensen [115], es el **método unitario MC-SCF**. En éste, las variaciones en los orbitales y coeficientes CI se describen a través de rotaciones unitarias expresadas como exponenciales de matrices antihermitianas [111]. Enfatizamos que estos autores desarrollaron como parte de su método unitario, un procedimiento completo de optimización a segundo orden (Newton-Raphson), que desde entonces, se ha convertido en el estándar, relegando al método clásico MC-SCF al mundo de técnicas de estructura electrónica obsoletas. Como veremos enseguida, el problema de eigenvalores no aparece en esta formulación.

Con el objeto de presentar apropiadamente el método MC-SCF unitario hemos de invocar el formalismo de segunda cuantización (ver apéndice B).

Comencemos escribiendo la función de onda total MC-SCF de la forma

$$|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle = \sum_m C_m |m\rangle, \quad (4.13)$$

donde los  $C_m$  son los coeficientes de expansión lineal de CI, y  $|m\rangle$  los SDs o las CSFs\*. Entretanto, la representación del operador Hamiltoniano electrónico molecular no relativista en segunda cuantización es

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}), \quad (4.14)$$

donde en unidades atómicas

$$h_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} \right) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (4.15)$$

$$g_{ijkl} = \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_k^*(\mathbf{x}_2) \phi_j(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (4.16)$$

Aquí, cada  $\phi_q(\mathbf{x})$  es un espín-orbital tomado de un conjunto ortonormal  $\{\phi_P(\mathbf{x})\}$  (la coordenada generalizada  $\mathbf{x}$  representa colectivamente la coordenada espacial  $\mathbf{r}$  y la coordenada de espín  $\sigma$  del electrón), las  $Z_{\alpha}$  son las cargas nucleares,  $r_{\alpha}$  es la separación electrón-núcleo  $\alpha$  y  $r_{12}$  la separación electrón-electrón. Además, en (4.14) hemos introducido los *operadores de excitación singulete*

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^{\dagger} \hat{a}_{j\beta}. \quad (4.17)$$

En estos últimos,  $\hat{a}_{i\sigma}^{\dagger}$  es el operador de creación asociado con el espín-orbital  $\phi_{i\sigma}$ , y  $\hat{a}_{i\sigma}$ , el correspondiente operador de aniquilación.

Para una función de onda normalizada del tipo (4.13), la energía se obtiene como el valor esperado del Hamiltoniano (4.14):

$$E = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \sum_{ijkl} g_{ijkl} P_{ijkl}. \quad (4.18)$$

Esta expresión de la energía constituye la base para la derivación del método de optimización unitario MC-SCF. Nótese que la información concerniente a los orbitales moleculares (los coeficientes OM) está contenida completamente dentro de las integrales de uno y dos electrones. Las matrices de densidad  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{P}$  por su parte, contienen la información sobre los coeficientes de CI.

---

\*Por una parte, las CSFs tienen la virtud de suministrar una expansión compacta donde cada término es también una eigenfunción de los operadores de espín ( $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ ); por otra, los SDs proporcionan elementos de matriz del operador Hamiltoniano más simples

### 4.5.1 Transformaciones orbitales y operadores exponenciales

Los parámetros sujetos a variación en la expresión (4.18) de la energía son los coeficientes de CI del desarrollo lineal y los orbitales moleculares. Desde la perspectiva más general, el método unitario MC-SCF considera estas variaciones como rotaciones en un espacio vectorial ortonormalizado. Así por ejemplo, las variaciones de los OMs corresponden a una transformación unitaria de los OMs originales en un nuevo conjunto:

$$\varphi' = \varphi \mathbf{U}, \quad (4.19)$$

donde  $\varphi$  es un vector renglón que incluye los orbitales iniciales, y  $\varphi'$  es el vector orbital transformado.  $\mathbf{U}$  es una matriz unitaria:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}. \quad (4.20)$$

La respectiva transformación de los espín-orbitales se consigue multiplicando la ecuación (4.19) por una función de espín  $\alpha$  o  $\beta$ . Como resultado de tal transformación de un conjunto de espín-orbitales a otro, los operadores de creación y aniquilación cambian. A este respecto, las siguientes relaciones entre operadores originales ( $\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$ ) y operadores transformados ( $\hat{a}'_i^\dagger, \hat{a}'_i$ ) se cumplen, siempre que los operadores de creación se transformen del mismo modo que los espín-orbitales:

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i^\dagger &= \sum_j \hat{a}_j^\dagger U_{ji}, \\ \hat{a}'_i &= \sum_j \hat{a}_j U_{ji}^*. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Asimismo, podemos escribir los operadores de creación y aniquilación transformados de manera alternativa:

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i^\dagger &= \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i^\dagger \exp(\hat{T}), \\ \hat{a}'_i &= \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i \exp(\hat{T}), \end{aligned} \quad (4.22)$$

donde  $\hat{T}$  es un operador antihermitiano:

$$\hat{T} = \sum_{ij} T_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (4.23)$$

con la matriz  $\mathbf{T}$  antihermitiana:  $\mathbf{T}^\dagger = -\mathbf{T}$ . Las ecuaciones (4.22) pueden ser probadas por inducción, desarrollando en series de Taylor los operadores exponenciales y agrupando posteriormente los términos con el mismo orden en anticonmutadores para obtener la expresión

$$\hat{a}'_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger + [\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}], \hat{T}] + \dots, \quad (4.24)$$

y una relación análoga para el operador de aniquilación transformado. Los conmutadores en (4.24) se evalúan haciendo uso de las reglas básicas de anticonmutación en segunda cuantización [ecuaciones (B.9), (B.10) y (B.11) del apéndice A], por tanto:

$$[\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}] = \sum_{kl} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_i^\dagger) T_{kl} = - \sum_k \hat{a}_k^\dagger (\mathbf{T})_{ki}, \quad (4.25)$$

$$[[\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}], \hat{T}] = \dots = \sum_k \hat{a}_k^\dagger (\mathbf{T}^2)_{ki}. \quad (4.26)$$

Luego de sumar todos los términos de la ecuación (4.24), tenemos finalmente que

$$\exp(-\hat{T})\hat{a}_i^\dagger \exp(\hat{T}) = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \left( \mathbf{1} - \mathbf{T} + \frac{1}{2}\mathbf{T}^2 + \dots \right)_{ki} = \sum_k \hat{a}_k^\dagger [\exp(-\mathbf{T})]_{ki}. \quad (4.27)$$

Comparando (4.21) con la ecuación anterior, resulta claro que podemos identificar la matriz unitaria<sup>†</sup>  $\mathbf{U} = \exp(-\mathbf{T})$  [adviértase que  $\exp(-\mathbf{T})$  es una matriz y  $\exp(-\hat{T})$  es un operador].

Una vez que las relaciones estrechamente vinculadas con la transformación de los operadores de creación y aniquilación a una nueva base de espín-orbitales han sido mostradas, las podemos aplicar para expresar un SD arbitrario en la nueva base, en términos del SD en la base original. Para ello, generamos el SD haciendo actuar sobre el estado de vacío  $|\text{vac}\rangle$  una secuencia de operadores de creación:

$$\begin{aligned} |m'\rangle &= \hat{a}_i'^\dagger \hat{a}_j'^\dagger \hat{a}_k'^\dagger \dots |\text{vac}\rangle = \exp(-\hat{T})\hat{a}_i^\dagger \exp(\hat{T}) \exp(-\hat{T})\hat{a}_j^\dagger \exp(\hat{T}) \dots |\text{vac}\rangle \\ &= \exp(-\hat{T})\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots |\text{vac}\rangle = \exp(-\hat{T})|m\rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Esta importante relación pone de manifiesto que el efecto de una transformación orbital sobre un SD puede determinarse aplicando simplemente el operador  $\exp(-\hat{T})$  sobre ese determinante. Donde  $\hat{T}$  está dado por la fórmula (4.23). Haremos un uso exhaustivo de esta ecuación en la deducción del esquema de optimización MC-SCF del método unitario.

Hemos tratado hasta el momento, con una transformación unitaria arbitraria de los espín-orbitales. En el ejercicio químico-cuántico habitual, sin embargo, usualmente sólo se transforma la parte espacial de los espín-orbitales: los orbitales moleculares. Esta situación implica una ligera modificación en la forma del operador  $\hat{T}$ . Para ilustrar esta idea, ordenamos los espín-orbitales multiplicando primero los OMs,  $\varphi$ , por una función de espín  $\alpha$ , seguido de los espín-orbitales obtenidos multiplicando los mismos OMs con una función de espín  $\beta$ :

$$\phi = (\varphi\alpha, \varphi\beta). \quad (4.29)$$

La matriz  $\mathbf{T}$  puede entonces disponerse como un arreglo de cuatro submatrices que corresponden a las transformaciones dentro y entre los dos bloques de espín-orbitales:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_{\alpha\alpha} & \mathbf{T}_{\alpha\beta} \\ \mathbf{T}_{\beta\alpha} & \mathbf{T}_{\beta\beta} \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Ahora bien,  $\mathbf{T}_{\alpha\beta} = \mathbf{T}_{\beta\alpha} = \mathbf{0}$ , ya que no estamos mezclando espín-orbitales con distinto espín. Además, la matriz de transformación es la misma para  $\alpha$  y  $\beta$ . Así, también tenemos  $\mathbf{T}_{\alpha\alpha} = \mathbf{T}_{\beta\beta}$ . Sumando el operador  $\hat{T}$  sobre los orbitales moleculares nos queda

$$\hat{T} = \sum_{ij} \left( T_{ij}^{\alpha\alpha} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + T_{ij}^{\alpha\beta} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\beta} + T_{ij}^{\beta\alpha} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + T_{ij}^{\beta\beta} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \right). \quad (4.31)$$

Si utilizamos las relaciones dadas anteriormente para la matriz  $\mathbf{T}$ , la ecuación (4.31) se escribe entonces como sigue:

$$\hat{T} = \sum_{ij} T_{ij} \left( \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \right) = \sum_{ij} T_{ij} \hat{E}_{ij}, \quad (4.32)$$

donde se han omitido las etiquetas  $\alpha\alpha$  ( $\beta\beta$ ) para los elementos de la matriz  $\mathbf{T}$ .  $T_{ij}$  es un elemento de esta matriz antihermítica y describe la rotación unitaria de los OMs a través

---

<sup>†</sup>De hecho, es una propiedad general de matrices unitarias que se puedan escribir como la exponencial de una matriz antihermitiana.

de  $\mathbf{U} = \exp(-\mathbf{T})$ . Dado que se trabaja únicamente con orbitales moleculares reales, la matriz  $\mathbf{T}$  es real y antisimétrica ( $T_{ij} = -T_{ji}$ ,  $T_{ii} = 0$ ), y consecuentemente, el operador de rotación orbital de la ecuación (4.32) puede reescribirse (téngase en cuenta la suma restringida) de la forma

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} \hat{E}_{ij}^- \quad (4.33)$$

### 4.5.2 Determinantes de Slater y funciones de estado adaptadas por espín

Como se discutió anteriormente, tanto el Hamiltoniano electrónico como las rotaciones orbitales pueden describirse en términos de operadores de excitación orbital  $\hat{E}_{ij}$ , los que tienen la particularidad de conmutar con los operadores de espín  $\hat{S}_z$  y  $\hat{S}^2$ . Por tanto, expandir la función de onda total MC-SCF en términos de una base configuracional adaptada por espín<sup>‡</sup> resulta especialmente atractivo ya que el cálculo de todos los elementos de matriz que involucran al Hamiltoniano y al operador  $\hat{T}$ , se simplifica, y más importante aún, se asegura que  $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$  represente un estado puro de espín (sea eigenfunción de los operadores de espín).

Los parámetros variacionales para la parte de CI se toman como los coeficientes  $C_m$  del desarrollo lineal de la función de onda MC-SCF, que se escribe como

$$|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle = \sum_m C_m |m\rangle, \quad (4.34)$$

donde no especificaremos la naturaleza exacta de los estados de base  $|m\rangle$ , excepto el requerimiento de ortonormalidad. La mayor parte del formalismo que se desarrollará en las próximas secciones de este marco teórico, es independiente de la definición específica de la base configuracional en la que se expande la función de onda. De manera que, no seremos explícitos en cuanto a la naturaleza exacta de los estados de base  $|m\rangle$ . Pueden ser SDs o CSFs adaptadas por espín. Durante mucho tiempo, se asumió que las CSFs eran preferibles para la ejecución de cálculos MC-SCF, ya que su uso suministra una expansión de CI mucho más corta. Recientemente, sin embargo, la experiencia ha mostrado que los cálculos con una base de SDs pueden ser realizados de manera eficiente en computadoras modernas. En efecto, los cálculos de CI más grandes efectuados hasta la fecha se han llevado a cabo utilizando SDs (el límite para cálculos full CI es hoy del orden de  $10^{10}$  SDs) [111].

Clásicamente, la variación de los coeficientes de CI tiene lugar bajo la restricción de que la función de onda total [ecuación (4.34)] permanezca normalizada:

$$\sum_m |C_m|^2 = 1. \quad (4.35)$$

Sin embargo, se puede replantear el problema y prescindir de esta condición auxiliar, usando en su lugar, el complemento ortogonal al estado MC-SCF  $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$  como espacio variacional. Este espacio variacional se define como un conjunto de estados  $|K\rangle$  expandidos en términos de la misma base  $\{|m\rangle\}$  empleada para expandir  $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$ :

$$|K\rangle = \sum_m C_m^K |m\rangle, \quad (4.36)$$

---

<sup>‡</sup>Existen muchas maneras en las que pueden generarse configuraciones adaptadas por espín a partir de una base de SDs; uno de los métodos más comúnmente usados a fecha de hoy, es el *Enfoque Grupal Unitario Gráfico (GUGA, por sus siglas en inglés)* [116].

con la propiedad  $\langle K|L\rangle = \delta_{KL}$ . A cada estado  $|K\rangle$  le corresponde un parámetro variacional que representa la contribución de ese estado a la variación de  $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$ , la cual puede describirse como una rotación unitaria entre el estado MC-SCF y el espacio complementario. El operador encargado de esta rotación se construye del mismo modo que se hizo para las rotaciones orbitales. Damos comienzo definiendo el operador antihermitiano:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq \Psi_{\text{MC-SCF}}} S_{K\Psi_{\text{MC-SCF}}} (|K\rangle \langle \Psi_{\text{MC-SCF}}| - |\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle \langle K|), \quad (4.37)$$

y escribiendo el correspondiente operador unitario  $\exp(\hat{S})$ . En la sección próxima, al proceder con la derivación de las expresiones fundamentales del método de optimización MC-SCF unitario, utilizaremos ambos operadores,  $\hat{T}$  y  $\hat{S}$ .

### 4.5.3 El gradiente de la energía y la matriz hessiana MC-SCF

El siguiente punto trata con el cálculo del gradiente de energía y la matriz Hessiana correspondientes a la expresión de energía (4.18). Con este fin en mente, introducimos la variación de los coeficientes de CI operando sobre el estado  $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$  con el operador unitario  $\exp(\hat{S})$  [con  $\hat{S}$  definido en la ecuación (4.37)], y las rotaciones orbitales con el operador  $\exp(\hat{T})$  [con  $\hat{T}$  dado por la ecuación (4.33)]. La función de onda asociada con una variación del estado MC-SCF es entonces

$$|\tilde{\Psi}_{\text{MC-SCF}}\rangle = \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) |\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle. \quad (4.38)$$

El orden de los operadores en la ecuación (4.38) no es arbitrario porque no conmutan. El orden inverso conduce a expresiones más complejas para la matriz Hessiana, y como el resultado final es invariante con respecto al orden, optamos por la elección más simple dada en (4.38).

Así pues, la energía del estado “variado” (4.38) será una función de los parámetros de rotación  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{S}$  contenidos dentro de los operadores unitarios, esto es,

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \exp(-\hat{S}) \exp(-\hat{T}) \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle. \quad (4.39)$$

Expandiendo los operadores exponenciales a segundo orden en la expresión anterior, se obtiene

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}], \hat{S}] + [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{S}] + \dots | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle. \quad (4.40)$$

Tenemos que el primer término en esta ecuación es la energía de orden cero  $E(\mathbf{0}, \mathbf{0})$  y los dos términos siguientes dan las primeras derivadas con respecto a los parámetros  $T_{ij}$  [ecuación (4.33)] y  $S_{K\Psi_{\text{MC-SCF}}}$  [ecuación (4.37)]. En particular, el segundo término del lado derecho de la ecuación (4.40),

$$\langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{S}] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \sum_{i>j} T_{ij} \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{E}_{ij}^-], \hat{S}] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle, \quad (4.41)$$

da el siguiente resultado para la primera derivada de la energía con respecto a los parámetros de rotación orbital:

$$g_{ij}^o = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{E}_{ij}^-], \hat{S}] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \left. \frac{\partial E}{\partial T_{ij}} \right|_{\hat{S}=\hat{0}, \hat{T}=\hat{0}}. \quad (4.42)$$

Aquí, el superíndice  $o$  se ha utilizado para indicar que ésta es la derivada con respecto a los parámetros de rotación orbital. La ecuación (4.42) constituye una de las condiciones para una función de onda MC-SCF, a saber, el elemento de matriz en el lado derecho de la ecuación, es cero para orbitales optimizados. Debido al estrecho parecido que guarda con la expresión correspondiente al teorema de Brillouin [117] en la teoría de Hartree-Fock, la ecuación (4.42) igualada a cero es a menudo llamada el *Teorema de Brillouin Extendido* (o *generalizado*). El teorema de Brillouin establece que no hay interacción entre la función de onda de Hartree-Fock y configuraciones mono-excitadas.

Para determinar las derivadas con respecto a los parámetros de expansión de CI, hemos de evaluar el valor esperado del tercer término del lado derecho en la ecuación (4.40):

$$\langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \sum_{K \neq \Psi_{\text{MC-SCF}}} S_{K\Psi_{\text{MC-SCF}}} \left( \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} | K \rangle + \langle K | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle \right). \quad (4.43)$$

Siempre que se trabaje con funciones de onda reales, la igualdad anterior muestra que la derivada buscada es (el superíndice  $c$  se ha utilizado para indicar que es la derivada con respecto a los parámetros de CI):

$$g_K^c = 2 \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} | K \rangle. \quad (4.44)$$

Por consiguiente, un estado MC-SCF optimizado [para el cual la derivada (4.44) es idénticamente cero] no interactuará con el complemento ortogonal, es decir, será una solución al problema secular:

$$(\mathcal{H} - EI) \mathbf{C} = \mathbf{0}, \quad (4.45)$$

donde  $\mathcal{H}$  es la matriz Hamiltoniana,  $\mathbf{C}$  es la matriz que tiene por elementos los coeficientes de expansión lineal de la función de onda MC-SCF, y  $E$  la energía del sistema. Ciertamente, esta es la condición que se esperaría encontrar para la optimización de una función de onda CI.

La determinación de las mejores matrices  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{S}$  es en definitiva, el objetivo central del método unitario MC-SCF expuesto. Este cálculo se lleva a cabo en el mismo paso (hecho que termina por diferenciar al método actual del clásico) y usualmente en una forma matricial, despreciando términos superiores y reteniendo sólo los cuadráticos en  $\hat{T}$  y  $\hat{S}$ . Desechar los términos superiores es equivalente a permitir rotaciones pequeñas en la transformación (4.38), y a cambio, tener un gran número de rotaciones (solución iterativa).<sup>§</sup>

En un sentido amplio, la estrategia de optimización del método MC-SCF unitario [118] consiste en expandir la energía MC-SCF en términos de los parámetros variacionales  $\mathbf{p}$ :

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p} = \mathbf{0}) + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial p_i} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \left( \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} p_j + \dots, \quad (4.46)$$

donde

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} \mathbf{C} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

En esta última expresión,  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{T}$  contienen los parámetros de expansión lineal y orbitales, respectivamente. De forma alternativa, la ecuación (4.46) puede escribirse en notación matricial:

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p} = \mathbf{0}) + \mathbf{g}^\dagger \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{p} + \dots. \quad (4.48)$$

---

<sup>§</sup>Cuando se minimiza la energía con respecto a los parámetros variacionales en el método MC-SCF clásico, se hace uso únicamente de términos lineales en la expansión de la energía con respecto a estos parámetros. En la formulación unitaria, por otra parte, usamos términos lineales y cuadráticos, lo que deviene en una mejor convergencia del método.

Aquí hemos definido el vector gradiente de energía  $\mathbf{g}$  y la matriz hessiana  $\mathbf{H}$  con los elementos correspondientes dados como

$$g_i = \left( \frac{\partial E}{\partial p_i} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} \quad \text{y} \quad H_{ij} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}}. \quad (4.49)$$

Los puntos estacionarios sobre la superficie de energía [ecuación (4.46)] se obtienen como soluciones para las ecuaciones  $\partial E / \partial p_i = 0$ , mismas que pueden ser resueltas de modo aproximado tomando la expansión (4.48) truncada a segundo orden y haciendo posteriormente, la derivada de  $E$  igual a cero, lo que resulta en el siguiente sistema de ecuaciones lineales a resolver:

$$\mathbf{g} + \mathbf{H}\mathbf{p} = \mathbf{0} \quad \text{o} \quad \mathbf{p} = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g}. \quad (4.50)$$

Tras la selección de un punto de partida, un nuevo punto se obtiene resolviendo (4.50). Luego, se redefine esta solución como el nuevo punto de partida, recalculando  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{H}$ , y volviendo a la ecuación (4.50). Esta técnica iterativa recibe el nombre de procedimiento Newton-Raphson (NR) y se caracteriza por convergir cuadráticamente, es decir, el vector de error en la iteración  $n$  es una función cuadrática del vector de error en la iteración  $n - 1$ . Esto no significa necesariamente que el procedimiento NR converja rápidamente, o incluso del todo. Sin embargo, cerca del punto estacionario, podemos esperar un comportamiento cuadrático. La dificultad vinculada con la determinación de la matriz hessiana, y más específicamente, los problemas que conlleva la estimación de los términos de acoplamiento entre rotaciones orbitales y de CI, ha dado lugar al desarrollo de una variedad de enfoques simplificados, donde la matriz hessiana se aproxima.

## 4.6 Selección del espacio de configuraciones, el método CASSCF

En la actualidad, cualquier químico (con o sin instrucción en el campo de la química cuántica), sería capaz de realizar cálculos SCF de sistemas moleculares (de capa cerrada o no restringidos), prácticamente de manera automatizada usando programas de fácil manejo y alta disponibilidad. Esto es, el usuario interesado tan sólo tiene que proporcionar la información estructural de la molécula (la especificación de los átomos implicados y las coordenadas espaciales de los mismos), y sugerir un conjunto de funciones de base. Este es probablemente, el logro de mayor trascendencia que ha conseguido la química teórica hasta el momento, puesto que el usuario puede centrarse exclusivamente en su problema químico aún sin poseer conocimiento alguno sobre el funcionamiento del programa que está ejecutando.

La inmensa mayoría de los químicos cuánticos utilizan hoy en día DFT, una teoría que ha llegado a ser dominante en la realización de los cálculos químico-cuánticos y quizá, el principal método para interpretar teóricamente los conceptos químicos (DFT se ha usado para proporcionar definiciones cuantitativas de conceptos químicos tales como electronegatividad, dureza, blandura, y otras medidas de reactividad). Los comentarios hechos arriba son igualmente válidos para el tratamiento de funcionales de la densidad de una molécula, con la problemática adicional de que se debe tener en cuenta la precisión que puede obtenerse utilizando diferentes funcionales aproximados de intercambio-correlación. Esta precisión, en general, varía sustancialmente de un tipo de moléculas a otro y para diferentes propiedades moleculares. De tal manera que, resulta imprescindible adquirir un

conocimiento razonable de los trabajos anteriores en el campo para valorar la calidad de los resultados obtenidos.

A pesar de varios intentos notables, la teoría MC-SCF no ha alcanzado todavía la situación de “*caja negra*”<sup>¶</sup> de las aplicaciones SCF (y DFT). Ésto por supuesto, representa una gran dificultad, pues el método MC-SCF es en muchas ocasiones un mejor punto de partida para los cálculos químico-cuánticos. Un nuevo desarrollo encaminado hacia procedimientos más automatizados para este enfoque por ende, sería de un valor formidable.

Atendiendo a estas consideraciones, podríamos entonces preguntarnos, ¿por qué es más complicado realizar un cálculo MC-SCF? A diferencia de lo que sucede con los métodos monodeterminantes SCF y DFT, en la teoría MC-SCF, estamos obligados a decidir de antemano cuál será la estructura general de la función de onda, es decir, hemos de hacer un juicio *a priori* sobre cuáles son las configuraciones electrónicas más importantes a incorporar en la función de onda MC-SCF. Ésto, es sin embargo, una tarea completamente inasequible sin un conocimiento previo de la estructura electrónica del sistema en cuestión, que si bien es cierto, no es demasiado difícil de obtener en situaciones usuales de enlace, puede por el contrario, ser un tanto complicado de adquirir en ciertas circunstancias (por ejemplo, al tratar con un estado de transición de una reacción química). A continuación, discutiremos cómo estas dificultades son parcialmente resueltas por el método de **campo autoconsistente en un espacio activo completo (CASSCF)** de Roos, Taylor y Siegbahn [119], que ha tenido tremendo impacto en el uso del enfoque multiconfiguracional. Aquí, el problema se reduce a definir un conjunto de orbitales activos, que describirán los efectos de cuasidegeneración, y cuya elección, requerirá de un conocimiento de la estructura electrónica del sistema. Así pues, la elección de estos orbitales activos no está clara en CASSCF, y se tienen que hacer varias pruebas antes de que se haya encontrado la mejor opción. En consecuencia, este método todavía está lejos de ser una situación de caja negra y el procedimiento de cálculo no es fácilmente automatizado.

El fundamento primordial del método CASSCF es una partición del espacio orbital en distintos subconjuntos que originan ciertas restricciones para las configuraciones electrónicas utilizadas en la construcción de la función de onda MC-SCF. En el esquema de partición CASSCF utilizado en este trabajo, el espacio orbital se divide en:

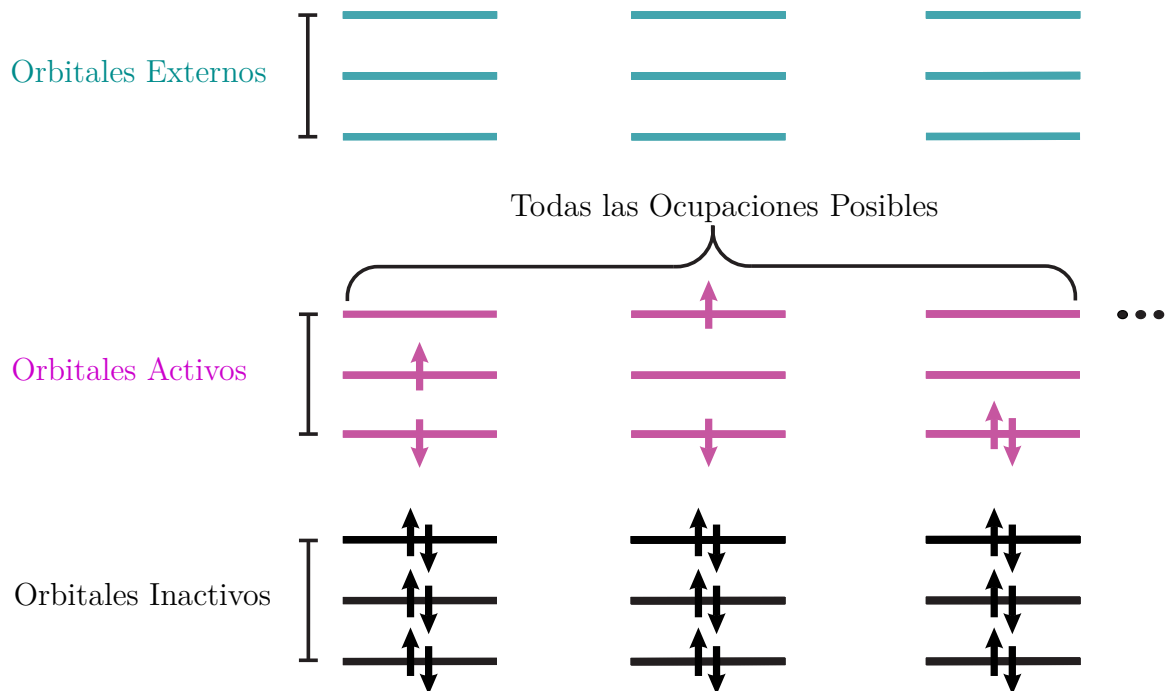
1. **Orbitales Inactivos.** Estos orbitales moleculares se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones electrónicas. El número de electrones que ocupan estos orbitales es, pues, el doble del número de orbitales inactivos. Los electrones restantes (llamados electrones activos) ocupan los orbitales activos.
2. **Orbitales Activos.** Son aquellos que no tienen restricción en sus números de ocupación en las configuraciones electrónicas, salvo aquellas impuestas por el espín y simetría espacial. Los orbitales activos se deben escoger de tal manera que la función de onda CASSCF sea lo suficientemente flexible para representar tanto al sistema como a los procesos de interés, y su elección se basa esencialmente en intuición.
3. **Orbitales Externos** (también llamados orbitales secundarios o virtuales). Abarcan el resto del espacio orbital, definido a partir del conjunto de base utilizado para construir los orbitales moleculares y se encuentran desocupados en todas las configuraciones.

---

<sup>¶</sup>El término *caja negra* se refiere a cualquier dispositivo, proceso o sistema cuyas entradas y salidas (resultados), y las relaciones que existen entre ellas, son conocidas, pero cuya estructura o funcionamiento interno no está bien, o en absoluto comprendido.



La Figura 4.3 ilustra el espacio orbital activo de una de las configuraciones electrónicas que componen una función de onda CASSCF, con dos electrones en tres orbitales activos, acoplados a un singulete.



**Figura 4.3:** Un procedimiento de construcción de las configuraciones electrónicas en la expansión CASSCF. Los orbitales de capas internas son usualmente inactivos, es decir, están ocupados doblemente en cada configuración. Dentro del espacio conformado por orbitales inactivos y activos, creamos el conjunto de todas las configuraciones que pueden formarse distribuyendo los electrones activos en todas las formas posibles, teniendo el mismo espín y la misma simetría espacial. A un determinado umbral, los espín-orbitales de energía superior se ignoran completamente en los cálculos [249].

Como resultado de que en general, el número total de electrones del sistema es menor que el doble del número de orbitales inactivos + orbitales activos, la cantidad de configuraciones electrónicas generadas por el espacio orbital es mayor que la unidad. La función de onda total se escribe entonces como una combinación lineal de todas las configuraciones, en el espacio de  $N$ -electrones, que satisfacen los requerimientos de simetría espacial y de espín. El método es en este sentido “completo” en el espacio configuracional extendido por los orbitales activos.

La simplicidad conceptual del modelo CASSCF reside en el hecho de que una vez elegidos los orbitales inactivos y activos, la función de onda queda completamente especificada. La principal dificultad técnica inherente al método CASSCF, es el tamaño del desarrollo de CI,  $N_{\text{CAS}}$ , dado por la *fórmula de Weyl* [120], asociado con  $n$  orbitales activos,  $N$  electrones activos, y un espín total  $S$  (nótese el uso de los llamados coeficientes binomiales):

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S + 1}{n + 1} \binom{n + 1}{N/2 - S} \binom{n + 1}{N/2 + S + 1}. \quad (4.51)$$

Como vemos, el número de funciones de configuración de estado  $N_{\text{CAS}}$  aumenta considerablemente conforme lo hace el tamaño  $n$  del espacio orbital activo. En la práctica, esto significa que existe un límite bastante estricto en el tamaño de este espacio. La experiencia ha mostrado que de hecho, este límite se alcanza normalmente para  $n$  alrededor de

12-16 (excepto en sistemas que tienen sólo unos pocos electrones) [121], y su existencia, no representa ningún problema serio; de modo que, una buena aproximación a la función de onda «cuando están presentes degeneraciones cercanas» se logra en la mayoría de los casos con sólo unos pocos orbitales activos.

En este sentido se comprende que la elección del espacio activo reviste una importancia crucial, y depende tanto de la molécula sobre la que se está trabajando como del fenómeno químico. Cuando el espacio activo no incluye toda la física relevante para el fenómeno en estudio, los resultados que se obtienen pueden ser engañosos, y no existe un método sistemático para detectarlo.

Cada aplicación presenta su propio conjunto de restricciones en la selección del espacio activo, por lo que es imposible establecer un procedimiento general para su adecuada obtención. Por consiguiente, todos los esfuerzos destinados a hacer del método CASSCF un procedimiento de caja negra, han fracasado.

Si bien es cierto que el método CASSCF suministra una función de onda cualitativamente correcta por la inclusión de lo que se denomina *correlación electrónica estática*, no ha sido desarrollado para tratar con efectos de *correlación dinámica*, sino más bien, para ser un buen punto de partida para tales estudios. Por ello se hace necesario trabajar con un método de cálculo que incluya la correlación electrónica dinámica y su contribución a la energía electrónica total, a fin de lograr resultados cuantitativamente correctos.

Existen básicamente tres enfoques basados en el método CASSCF, que incluyen correlación dinámica: Interacción de Configuraciones (MRCI), Cúmulos Acoplados (MRCC) y Teoría de Perturbaciones (MRPT) [122].

De entre los tres, MRCI ha ganado marcada popularidad puesto que es un método bastante útil en la construcción de superficies de energía potencial de moléculas pequeñas. Pese a que se han dedicado numerosos esfuerzos a desarrollar el método hasta el punto en que sea aplicable a sistemas de considerable dimensión y aumentar su eficiencia, incluso hoy día, MRCI es tan costoso computacionalmente, que no representa una alternativa práctica general a causa del descomunal tamaño de la expansión de CI.

Al igual que MRCI, el método de Cúmulos Acoplados Multireferencial MRCC se ha estudiado durante muchos años, y aunque posee características atractivas tales como consistencia en tamaño<sup>‡</sup>, aún no se ha establecido plenamente; de allí que los paquetes computacionales donde sea implementado no sean de fácil acceso.

Una tercera técnica que toma en cuenta la correlación dinámica es la Teoría de Perturbaciones Multireferencial MRPT. En la actualidad, MRPT tienen tres formas. La primera forma es la Teoría de Perturbaciones Cuasidegenerada (QDPT) [123] convencional, donde una matriz Hamiltoniana efectiva se construye a partir de una base de CSFs y posteriormente se diagonaliza para obtener las energías de los estados de interés. Los elementos de la matriz Hamiltoniana efectiva a segundo orden están dados por [123]

$$\left[ K_{\text{eff}}^{(0-2)} \right]_{AB} = \langle A | \hat{\mathcal{H}} | B \rangle + \frac{1}{2} \sum_I \left\{ \frac{\langle A | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | B \rangle}{E_B^{(0)} - E_I^{(0)}} + \frac{\langle B | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | A \rangle}{E_A^{(0)} - E_I^{(0)}} \right\}, \quad (4.52)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}$  y  $\hat{\mathcal{H}}'$  denotan los operadores Hamiltoniano y de perturbación, respectivamente;  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  indican las CSFs en el espacio activo,  $\{|I\rangle\}$  es el conjunto de todas las configuraciones simple y doblemente excitadas con respecto a las configuraciones de referencia en el espacio activo completo, y  $E_A^{(0)}$  es la energía de orden cero de la CSF  $|A\rangle$ . El Hamiltoniano

<sup>‡</sup>Se dice que un método es *consistente en tamaño* si la energía de un sistema que se disocia en subsistemas alcanza la suma de las energías de los subsistemas aislados en el límite de separación infinita de los subsistemas [110].

total en la ecuación (4.52) se divide en

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}', \quad (4.53)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}^0$  es un Hamiltoniano sin perturbar y  $\hat{\mathcal{H}}'$  como dijimos antes, es una perturbación. El Hamiltoniano de orden cero es una suma de operadores de una partícula:

$$\hat{\mathcal{H}}^0 = \sum_{ij\sigma} f_{ij} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} \delta_{ij} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}, \quad (4.54)$$

donde  $\varepsilon_i$  se define como la energía orbital. La etiqueta  $\sigma$  denota el índice de espín. Los elementos de matriz  $f_{ij}$  son

$$f_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} D_{kl}^{\text{av}} \left[ (ij|kl) - \frac{1}{2}(ik|jl) \right], \quad (4.55)$$

donde  $D_{kl}^{\text{av}}$  denota la matriz de densidad de una partícula de estados promediados. Por su parte, la forma explícita en segunda cuantización de la perturbación es

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{ij} (h_{ij} - \varepsilon_i \delta_{ij}) \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}). \quad (4.56)$$

Debido a que la matriz Hamiltoniana efectiva se calcula con una base de CSFs puras, todas las funciones de referencia en el cálculo perturbativo son monoconfiguraciones, y por lo tanto, la QDPT convencional se clasifica a menudo como una teoría de perturbaciones multi-estado de base monoconfiguracional, para distinguirla de las otras dos MRPTs. La historia de la QDPT es larga y sus inicios se remontan a 1950. A pesar de esto, los químicos cuánticos no suelen utilizarla por sus serios problemas en la convergencia y excesiva inestabilidad.

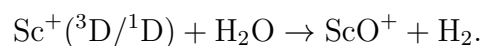
La segunda forma es la Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger (RSPT) basada en una función de referencia multiconfiguracional [125]. Aquí, se determinan primero los coeficientes de CI y los OMs a través del método CASSCF, y en seguida se aplica la RSPT usando la función de onda CASSCF como referencia. La energía a segundo orden está dada por

$$E^{(0-2)} = \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}} | \alpha \rangle + \sum_I \frac{\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | \alpha \rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_I^{(0)}}, \quad (4.57)$$

donde  $|\alpha\rangle$  es una función de onda CASSCF. En vista de que este tratamiento utiliza una única función de onda multiconfiguracional como referencia, se clasifica por tanto, como una teoría de perturbaciones mono-estado de base multiconfiguracional.

## 4.7 Teoría CASPT2

Existen enfoques adecuados y eficientes para incluir los efectos de correlación dinámica en sistemas moleculares de capa cerrada o de capa abierta de alto espín. Siempre que su estado electrónico pueda ser aproximado razonablemente bien con un solo determinante de Slater, pueden emplearse métodos como la teoría de perturbaciones y cúmulos acoplados. Un método popular es el MP2: la *teoría de perturbaciones Møller-Plessett de segundo orden* [124]. De hecho, como se mencionó al final del capítulo 2, este enfoque fue utilizado por Piris *et al.* [70] para tratar los fuertes efectos de correlación dinámica en la descripción de la reacción:



No obstante, agregar o incluir los efectos de correlación dinámica de manera similar para estados multiconfiguracionales, en general no es una tarea sencilla.

La teoría **CASPT2** (*teoría de perturbaciones de segundo orden en un espacio activo completo*) [125, 126] es un método para calcular la contribución a la energía de la correlación dinámica a segundo orden “sobre” una función de onda CASSCF. En principio, CASPT2\* es una teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger convencional, para una única función de estado electrónico. Sin embargo, el estado *no perturbado* (denominado a menudo estado raíz o función raíz) no es un estado de un solo determinante de Slater sino un estado CASSCF. Este último, normalmente incluye desde unos cuantos miles hasta unos pocos millones de CSFs. Por lo tanto, se puede utilizar para modelar cualquier tipo de estado (radical, ion, excitado, etc.) siempre que esté adecuadamente descrito por una función de onda CASSCF.

Al discutir el método CASPT2, podemos compararlo con el full CI [ecuación (4.2)] (generalmente inviable) que utiliza el conjunto completo de funciones de configuración que puede formarse a partir de cierta base de orbitales moleculares. Los estados raíz de CASPT2 tienen expansiones de CI que son, en principio, totalmente convergentes. Para sistemas muy pequeños (átomos y moléculas pequeñas) y conjuntos de funciones de base como DZP o TZP, se han llevado a cabo cálculos de full CI. Tales cálculos parecen sugerir que CASPT2 produce una calidad (en su precisión) esencialmente igual al método MP2 cuando el estado raíz se encuentra cerca de un estado de Hartree-Fock de capa cerrada [111]. Empero, CASPT2 conserva esta precisión cuando MP2 falla porque el estado de referencia CASSCF trata satisfactoriamente la correlación no dinámica. Así, MP2 es el caso límite cuando el estado raíz CASSCF, es de hecho, la configuración de Hartree-Fock de capa cerrada.

### 4.7.1 Teoría de perturbaciones de referencia multiconfiguracional

CASPT2 utiliza una función de onda CASSCF como función de onda no perturbada (también llamada función raíz). El uso de funciones raíz multiconfiguracionales en las técnicas perturbativas exige un tratamiento distinto respecto al correspondiente con una función raíz de configuración única [129].

Utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, el operador Hamiltoniano se divide en dos partes,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (4.58)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}_0$  tiene una función propia conocida. La ecuación de Schrödinger parametrizada

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1) |\Psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\Psi_\lambda\rangle \quad (4.59)$$

permite una solución en forma de expansión de Taylor,

$$|\Psi_\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\Psi_n\rangle \lambda^n \quad (4.60)$$

---

\*Existen otros métodos perturbativos. Por ejemplo, el llamado método NEVPT2 (*teoría de perturbaciones del estado de valencia de N electrones*) de Angeli *et al.* [127] y el método MC-QDPT (*teoría de perturbaciones cuasidegenerada con funciones MC-SCF de referencia*) de Nakano [128]. La evaluación del rendimiento CASPT2 y la comparación con otros métodos se pueden encontrar, por ejemplo, en artículos de Chandhuri *et al.* [129], Ghosh *et al.* [130] y Schreiber *et al.* [131].

$$E_\lambda = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \lambda^n. \quad (4.61)$$

Con la condición de normalización intermedia sobre  $|\Psi_\lambda\rangle$ :

$$\langle \Psi_\lambda | \Psi^{(0)} \rangle = 1. \quad (4.62)$$

La solución como serie de potencias truncada de orden  $n$  en  $\lambda$  se obtiene como solución recursiva de las ecuaciones

$$\begin{aligned} E_{2n} &= \langle \Psi_n | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi_n \rangle \\ E_{2n+1} &= \langle \Psi_n | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_n \rangle \\ (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_0) | \Psi_{n+1} \rangle &= - \left( \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_n \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_k | \Psi_{n-k} \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.63)$$

donde también se asume la relación de ortogonalidad  $\langle \Psi_n | \Psi^{(0)} \rangle = 0$ , para  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

El Hamiltoniano de orden cero no puede elegirse libremente ya que la función raíz (función de onda de orden cero) debe ser una función propia de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ .

### 4.7.2 Las ecuaciones CASPT2

Dada una función de onda CASSCF  $|\Psi^{(0)}\rangle$ , la ecuación de Rayleigh-Schrödinger para la función de onda de primer orden  $|\Psi^{(1)}\rangle$  tiene la forma convencional

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_0) |\Psi^{(1)}\rangle = -(\hat{\mathcal{H}} - E_0) |\Psi^{(0)}\rangle \quad (4.64)$$

La ecuación (4.64) tiene solución si la función raíz,  $|\Psi^{(0)}\rangle$ , es una función propia del operador  $\hat{\mathcal{H}}_0$  con valor propio  $E_0$ . La solución es única si  $|\Psi^{(1)}\rangle$  está restringida a ser ortogonal con  $|\Psi^{(0)}\rangle$  y si  $E_0$  es distinto a todos los demás valores propios de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Sean los subconjuntos orbitales indicados por letras utilizadas como subíndices: usamos  $p, q, r$  y  $s$  para representar cualquier orbital arbitrario;  $i, j, k$  y  $l$  las reservamos para orbitales inactivos;  $t, u, v$  y  $x$  para orbitales activos; y utilizamos  $a, b, c$  y  $d$  para representar orbitales virtuales. Por lo general, deseamos tener un formalismo independiente del espín, de manera que reemplazamos los operadores de creación y aniquilación por los llamados *operadores de excitación libres de espín*:

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{q\sigma}, \quad (4.65)$$

$$\hat{E}_{pqrs} = \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{r\sigma'}^{\dagger} \hat{a}_{s\sigma'} \hat{a}_{q\sigma}. \quad (4.66)$$

Entonces, el Hamiltoniano CI puede escribirse como

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pq, rs) \hat{E}_{pqrs}. \quad (4.67)$$

Para una función de onda tipo CASSCF, con coeficientes CI convergidos y energía  $E_0$ ,

$$(\hat{\mathcal{H}} - E_0) |\Psi^{(0)}\rangle = \rho, \quad (4.68)$$

donde  $\rho$ , el residuo, se puede escribir de manera exacta en términos de la expansión:

$$\rho = \sum_{KP} R_P^{(K)} \hat{X}_P^{(K)} |\Psi^{(0)}\rangle, \quad (4.69)$$

$$\hat{X}_P^{(K)} \in \{\hat{E}_{tuvj}, \hat{E}_{tiu j}, \dots, \hat{E}_{bjai}\}, \quad (4.70)$$

donde  $K$  es un superíndice que indica el tipo de excitación y  $P$  es el índice de una excitación individual de ese tipo. Resulta que el espacio de interacción está abarcado por ocho tipos distintos de operadores, con las siguientes abreviaturas que sugieren el tipo de excitación: “*TUVX*”, ..., “*BJAI*”. Estos son operadores bielectrónicos,  $\hat{E}_{pqrs}$ , donde los índices  $q, s$  «*los índices aniquiladores*», denotan orbitales que están ocupados en la función CASSCF, y los índices  $p, r$  «*índices creadores*», corresponden a orbitales activos o virtuales. Además, debido a que se considera que los coeficientes CI convergen, no se requieren operadores de excitación con cuatro índices activos:  $\rho$  no contendrá componentes que se incluyeron en el CI de CASSCF. Finalmente, se observa que las excitaciones monoeléctricas a menos que el espacio activo esté vacío, son linealmente dependientes de las excitaciones bielectrónicas. Este hecho general no depende de modo alguno de la optimización orbital. Los tipos de excitación que se consideran en el tratamiento CASPT2 se enlistan en la Tabla 4.4. Estas excitaciones abarcan todos los términos mono y bielectrónicos presentes en el Hamiltoniano, y por lo tanto, se denominan espacio de *interacción de primer orden*.

**Figura 4.4:** *Los tipos de excitación utilizados en CASPT2.*

Interna	Semi-Interna	Externa
$\hat{E}_{tiu v}$	$\hat{E}_{atuv}$	$\hat{E}_{atbu}$
$\hat{E}_{tiu j}$	$\hat{E}_{aitu}$ o $\hat{E}_{tia u}$	$\hat{E}_{aibt}$
	$\hat{E}_{tia j}$	$\hat{E}_{aibj}$

Si el operador  $\hat{\mathcal{H}}_0$  puede elegirse como un operador simple monoeléctrico, que además no acople los espacios orbitales inactivo, activo y virtual, entonces esto puede diagonalizarse trivialmente, lo que resulta en orbitales cuasi-canónicos. En tal caso, la función raíz de CASSCF se reexpresa fácilmente usando estos orbitales, y el cálculo es similar a la conocida teoría de perturbaciones de Møller-Plessett, para la cual

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_p \varepsilon_{pq} \hat{E}_{pp}. \quad (4.71)$$

Sin embargo, esto no es válido para el caso de una teoría de perturbaciones multiconfiguracional. En esta última, se relajan las condiciones que imponemos sobre el operador  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , y requerimos que la función de onda de primer orden se encuentre dentro del espacio de interacción de primer orden de modo que se pueda escribir como

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{KP} t_P^{(K)} \hat{X}_P^{(K)} |\Psi^{(0)}\rangle, \quad (4.72)$$

donde los operadores de excitación han sido definidos anteriormente. Esto ofrece una representación en términos de *amplitudes de excitación orbital*. Las ecuaciones de perturbaciones se proyectan en el espacio de las funciones de onda interactuantes  $\hat{X}_P^{(K)} |\Psi^{(0)}\rangle$ . Este es un espacio contraído internamente ya que cada una de estas funciones comprende

un conjunto grande de determinantes de Slater pero con una importancia relativa predefinida por los coeficientes CI en la función de onda  $|\Psi^{(0)}\rangle$ .

Los parámetros utilizados en los métodos perturbativos se denominan “amplitudes” y son los coeficientes que multiplican a los operadores de excitación. Para el método MP2, el número de dichos parámetros es del orden del número de pares de orbitales ocupados, multiplicado por el número de pares de orbitales virtuales. Para el método CASPT2, también se deben incluir algunas amplitudes de excitación adicionales, ya que los electrones pueden ser excitados dentro y fuera de los orbitales activos.

El uso de las amplitudes de excitación en el método CASPT2, que tiene el efecto de usar una base  $N$ -electrónica internamente contraída, da como resultado una serie de parámetros no mucho mayores que para un cálculo similar MP2. Se espera por otro lado, que exigir que la solución se encuentre en el espacio de interacción, pero en forma contraída, sea una buena aproximación a la solución correspondiente en el espacio de interacción de determinantes de Slater. Las ecuaciones se proyectan entonces en el mismo conjunto de funciones de onda contraídas y obtenemos sistemas de ecuaciones del tipo

$$\sum_{LQ} A_{PQ}^{(KL)} t_Q^{(L)} = u_P^{(K)}, \quad (4.73)$$

con las definiciones

$$\begin{aligned} A_{PQ}^{(KL)} &= \left\langle \Psi^{(0)} \left| \left( \hat{X}_P^{(K)} \right)^\dagger \left( \hat{\mathcal{H}} - E_0 \right) \hat{X}_Q^{(L)} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle, \\ u_P^{(K)} &= - \left\langle \Psi^{(0)} \left| \left( \hat{X}_P^{(K)} \right)^\dagger \hat{\mathcal{H}} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.74)$$

A este sistema de ecuaciones se le denomina **ecuaciones CASPT2**. Los índices  $K$  y  $L$  indican el tipo de excitación,  $P$  y  $Q$  son índices de excitaciones individuales que hasta ahora han sido solo excitaciones primitivas. Los operadores  $\hat{X}_P^K$  tienen definiciones que dependen del tipo de  $K$ , como lo ejemplifica el caso “VJTU”:

$$\hat{X}_{Ai}^{\text{VJTU}} = \sum_{tuv} T_{A,tuv}^{\text{VJTU}} \hat{E}_{tuvw},$$

donde las matrices de transformación  $T_{A,tuv}^{\text{VJTU}}$  en este ejemplo han sido determinadas de tal manera que

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{X}_{Ai}^{\text{VJTU}} \Psi^{(0)} \left| \hat{X}_{Bj}^{\text{VJTU}} \Psi^{(0)} \right\rangle &= \delta_{ij} \delta_{AB} \\ \left\langle \hat{X}_{Ai}^{\text{VJTU}} \Psi^{(0)} \left| \hat{\mathcal{H}}_0 \right| \hat{X}_{Bj}^{\text{VJTU}} \Psi^{(0)} \right\rangle &= \delta_{ij} \delta_{AB} (\Delta_A^{\text{VJTU}} + \varepsilon_A^{\text{VJTU}}). \end{aligned}$$

Las expresiones se factorizan en deltas de Kronecker para los orbitales inactivos (y para índices virtuales, en otros casos) y matrices densas que involucran a los orbitales activos. Cuando estas se diagonalizan, quedan únicamente deltas de Kronecker para las combinaciones lineales específicas de los orbitales activos.

La Figura 4.5 muestra en gris los elementos distintos de cero de la matriz Hamiltoniana de Full CI.

		Espacio Full CI		
		CAS	SD	TQ...
Full CI	CAS	$E_0$		
		$E_1$		
		$E_2$		
		$E_3$		
	SD			
	TQ...			

**Figura 4.5:** Estructura de la matriz Hamiltoniana Full CI utilizando los operadores de excitación CASPT2. Las áreas grises muestran los elementos de la matriz distintos de cero (el diagrama no está a escala).

Dado que la ecuación (4.73) contiene ahora una matriz diagonalizable, la solución después de este paso sería directa. Sin embargo, existe una complicación final: la solución final tal y como se planteó anteriormente requiere que  $\hat{\mathcal{H}}_0$  no acople diferentes tipos de excitaciones (se ha supuesto que resulta un sistema de ecuaciones para cada índice  $K$  individual). Sin embargo, este no es el caso.

Como se mencionó anteriormente, se busca un operador  $\hat{\mathcal{H}}_0$  de una simplicidad comparable al utilizado en MP2. También debe depender de  $|\Psi^{(0)}\rangle$ , pero no así de los orbitales empleados en el CASSCF que produjo la función de onda. De manera análoga, la misma función de onda puede, en principio, ser representada por muchos orbitales distintos. Al intentar obtener una definición estable de orbitales, se puede hacer uso por ejemplo, de orbitales naturales u orbitales cuasi-canónicos. Sin embargo, se encuentra en la práctica que durante una optimización de la geometría, por ejemplo, los números de ocupación natural del estado excitado en el que uno está interesado experimentan un cruce cercano. En efecto, si se emplean orbitales cuasi-canónicos, las energías orbitales pueden cruzarse. El resultado inevitable es que los orbitales usados en el cálculo CASSCF no son buenas variables para determinar un operador  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Si la geometría varía, se exige que volver a la misma geometría proporcione la misma energía de correlación calculada.

La solución que han ideado Malmqvist *et al.* consiste en expresar un  $\hat{\mathcal{H}}_0$  como una función de  $|\Psi^{(0)}\rangle$  y  $\hat{\mathcal{H}}$ , de representación orbital [136]. Concretamente, estos autores definen el operador  $\hat{\mathcal{F}}$  del siguiente modo (esto es válido para cualquier conjunto específico de orbitales ortonormales):

$$\hat{\mathcal{F}} = \sum_{pq} F_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q, \quad (4.75)$$

$$F_{pq} = \left\langle \Psi^{(0)} \left| \left[ \hat{a}_p, \left[ \hat{\mathcal{H}}, \hat{a}_q^\dagger \right] \right]_+ \right| \Psi^{(0)} \right\rangle. \quad (4.76)$$

El operador  $\hat{F}$  tiene valores propios con una propiedad similar a la que tiene el *teorema de Koopmans*: los valores propios se aproximan a las energías de ionización y a las afinidades electrónicas (con signo inverso), tomando un promedio ponderado apropiado para orbita-



les activos con ocupación fraccionaria. La estructura de la matriz de Fock resultante se muestra en la Figura 4.6.

$\varepsilon_i$	$F_{it}$	$F_{ia}$
$F_{ti}$	$\varepsilon_t$	$F_{ta}$
$F_{ai}$	$F_{at}$	$\varepsilon_a$

**Figura 4.6:** La matriz de Fock CASPT2 utilizada para definir  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Áreas grises: elementos de matriz no nulos.

Esta definición es apropiada para una formulación UHF; para un operador libre de espín, se promedia sobre las componentes de espín  $M_S$  de la variedad de espín de la cual  $|\Psi^{(0)}\rangle$  es miembro; esto es equivalente a promediar sobre el espín  $\alpha$  y  $\beta$  en la ecuación (4.75). La evaluación del resultado utilizando el Hamiltoniano de segunda cuantización da una ecuación simple:

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2}(ps|rq) \right] D_{rs}, \quad (4.77)$$

que es una matriz de tipo Fock bien conocida. Para poder usar el operador de Fock (4.77) como  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , las transformaciones entre los orbitales inactivos, activos y virtuales deberían asegurar que la matriz de Fock  $\mathbf{F}$  sea diagonal dentro de estos tres subespacios.

Sin embargo, como cualquier operador monoeléctrico, este operador de Fock sigue acoplando cualquier función multiconfiguracional  $|\Psi^{(0)}\rangle$  con las otras funciones de onda en el espacio CAS y, en general, también tiene elementos distintos de cero que acoplan orbitales inactivos, activos y virtuales. La primera deficiencia, como una definición putativa de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , se maneja al darse cuenta de que este acoplamiento es idénticamente cero para el verdadero  $\hat{\mathcal{H}}$  (siempre que se conozca la parte CI del CASSCF que convergió). Esta propiedad se le confiere operativamente a los programas que resuelven el sistema de ecuaciones CASPT2 ya que  $|\Psi^{(1)}\rangle$  se mantiene ortogonal a  $|\Psi^{(0)}\rangle$  para que calculen el lado derecho así como la proyección de  $\hat{\mathcal{H}}|\Psi^{(0)}\rangle$  en el espacio de interacciones. Esto significa que en cualquier análisis formal,  $\hat{\mathcal{H}}_0 - E_0$  se utiliza en la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \equiv \hat{P}_{\text{CAS}} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_{\text{CAS}} + \hat{P}_{\text{SD}} \hat{F} \hat{P}_{\text{SD}} \quad (4.78)$$

donde  $\hat{P}_{\text{CAS}}$  se proyecta sobre el espacio de la función de onda CAS, mientras que  $\hat{P}_{\text{SD}}$  se proyecta sobre el espacio de interacción generado por los operadores de excitación. El acoplamiento entre los espacios inactivo, activo y virtual a través del operador  $\hat{\mathcal{H}}_0$  puede ser ignorado de modo similar. Numerosos cálculos de prueba muestran que el acoplamiento debe mantenerse [132]. La descripción teórica aquí expuesta se limita a la implementación de CASPT2 en MOLCAS 8.0 [156]. Se pueden encontrar en la literatura variantes de CASPT2 basadas en otros programas y consideraciones distintas a las utilizadas por MOLCAS.

Tea is nothing other than this:  
You make the water boil  
You make the tea infuse  
And you drink it...  
It's all there is to know.

“El té no es otra cosa que esto:  
Hacéis hervir el agua  
Hacéis infundir el té  
Y os lo bebéis...  
Es todo cuanto hay que saber”.

Rikyu (1522-1591)

# 5

## Métodos y detalles computacionales

### 5.1 Aspectos Generales

La combinación CASSCF/CASPT2 ha resultado muy exitosa para abordar una gran variedad de problemas químicos [111]; en particular, aquellos que implican sistemas con una fuerte naturaleza multiconfiguracional. Aunque CASSCF puede manejar adecuadamente la correlación estática (con una cantidad conveniente de orbitales activos), carece de correlación dinámica. De modo que el cálculo posterior de la energía CASPT2 recupera esta contribución a la correlación electrónica. La precisión que se puede alcanzar depende entonces del conjunto de funciones de base empleado y de la flexibilidad de la función CASSCF (a través del número de orbitales y electrones activos seleccionados). En un estudio de 49 moléculas diatómicas, Ghigo *et al.* [136] encontraron que, los errores en las energías relativas CASSCF/CASPT2 (energías de disociación y excitación) eran de alrededor de 2.0 kcal/mol, lo que permite asignaciones confiables de las características en los espectros electrónicos y una descripción cuantitativa fiable de los procesos de ruptura y formación de enlaces químicos.

Todos los cálculos se realizaron utilizando el software de química cuántica MOLCAS-8.0 [156]. Se emplearon conjuntos de funciones de base y pseudopotenciales implementados en este código de estructura electrónica. Para los átomos de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y hierro se utilizaron los conjuntos de base TZVP propuestos por F. Weigend y R. Ahlrichs [150–152]. Para el rutenio, osmio, titanio, zirconio y hafnio se utilizaron los pseudopotenciales y conjuntos de funciones de base de Stuttgart, que permiten considerar explícitamente los 16 electrones más externos de los átomos de transición [153]. Los conjuntos de funciones de base se obtuvieron a partir de la base de datos *Basis Set Exchange* desarrollada y distribuida por *EMSL Office of Science* [154, 155]. Para todas las interacciones, se utilizó un espacio activo (9,9) o (10,10) para describir las diferentes regiones de las superficies de energía potencial investigadas en el nivel CASSCF. El espacio activo incluyó los orbitales moleculares de tipo metálico *s* o *d*, así como algunas funciones dominantes *s* y *p* de los átomos de nitrógeno u oxígeno que interactúan con el centro metálico. Para los cálculos de energía de las asíntotas radicales, también se incluyó en el espacio

activo el orbital no metálico que determina la multiplicidad de los fragmentos radicales. Los mismos orbitales activos CASSCF se utilizaron como espacio activo para los cálculos CASPT2. Esto permitió recuperar las principales contribuciones a la energía derivadas de la correlación dinámica. Con el propósito de evitar estados intrusos (bajo peso en la función de referencia en el estado CASPT2), un *imaginary level shift* de 0.2 a.u. y un desplazamiento IPEA predeterminado de 0.25 a.u fueron usados para los cálculos CASPT2. Las diferencias de energía entre diferentes estados solo se tomaron entre cálculos con el mismo tamaño de espacio activo y pesos de referencia similares en CASPT2.

El acoplamiento espín-órbita en los puntos de cruce de las curvas de energía potencial se evaluó utilizando el operador Breit-Pauli implementado en MOLCAS-8.0 [156]. En cada caso, se empleó el programa CIISCMNG (proporcionado en MOLCAS-8.0) para ubicar el punto de cruce de mínima energía entre las curvas (MECP). Todos los cálculos se realizaron en un servidor ensamblado para procesadores multi-core (INTEL XENON E5 2650 de 2.00 GHz, 64 GB de memoria DDR3 y disco duro interno de 2.00 TB).

## 5.2 Reacciones de NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O con los complejos de metales de transición M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (M = Fe, Ru, Os, Zr, Re)/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (M = Ti, Zr, Hf)

Las curvas de energía potencial CASSCF se calcularon para los estados electrónicos más bajos que surgen de los reactivos M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> (M = Fe, Ru, Os, Zr, Re)/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O (M = Ti, Zr, Hf) en su aproximación entre sí para producir los complejos tipo Werner M (NH<sub>3</sub>)<sub>n+1</sub><sup>+</sup>/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n+1</sub><sup>+</sup>. Las energías de estas curvas se obtuvieron a partir de cálculos de optimización parcial de la geometría a diferentes distancias M – N/M – O fijas sin restricciones de simetría adicionales. De manera análoga se calcularon las curvas de energía potencial para la inserción de cada uno de los fragmentos metálicos M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> en el enlace N – H/O – H de la molécula de NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Estos perfiles de energía fueron determinados por medio de cálculos de optimización de la geometría a valores seleccionados de los ángulos H – M – N/H – M – O comprendidos entre 0 y 180 grados. Los puntos estacionarios a lo largo de estas curvas se caracterizaron mediante un análisis de las frecuencias. Las energías de los puntos estacionarios localizados se reevaluaron al nivel de teoría CASSCF-CASPT2.

Para todas las interacciones investigadas, las estructuras correspondientes a los fragmentos radicales M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (H)<sup>+</sup> + OH (obtenidas por abstracción de un átomo de hidrógeno de la molécula de NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O por el fragmento metálico) fueron localizadas y caracterizadas también a nivel CASSCF. En particular, enfocamos nuestra atención en los estados electrónicos degenerados más bajos de las asíntotas radicales M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (H)<sup>+</sup> + OH que varían solo en el espín del fragmento no metálico (radical amino/hidroxilo). La energía de cada una de estas asíntotas se reevaluó mediante cálculos CASSCF/CASPT2. Se calcularon las curvas de energía potencial para la recombinación de los fragmentos radicales M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (H)<sup>+</sup> + OH para generar las especies insertadas M (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (H) (NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>/M (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (H) (OH)<sup>+</sup> para los estados electrónicos que emergen de ambas asíntotas de espín. Estas curvas se obtuvieron a partir de cálculos de optimización de geometría parcial CASSCF a distancias fijas M – NH<sub>2</sub>/M – OH. La energía de cada estructura optimizada se reevaluó al nivel teórico CASSCF-CASPT2.

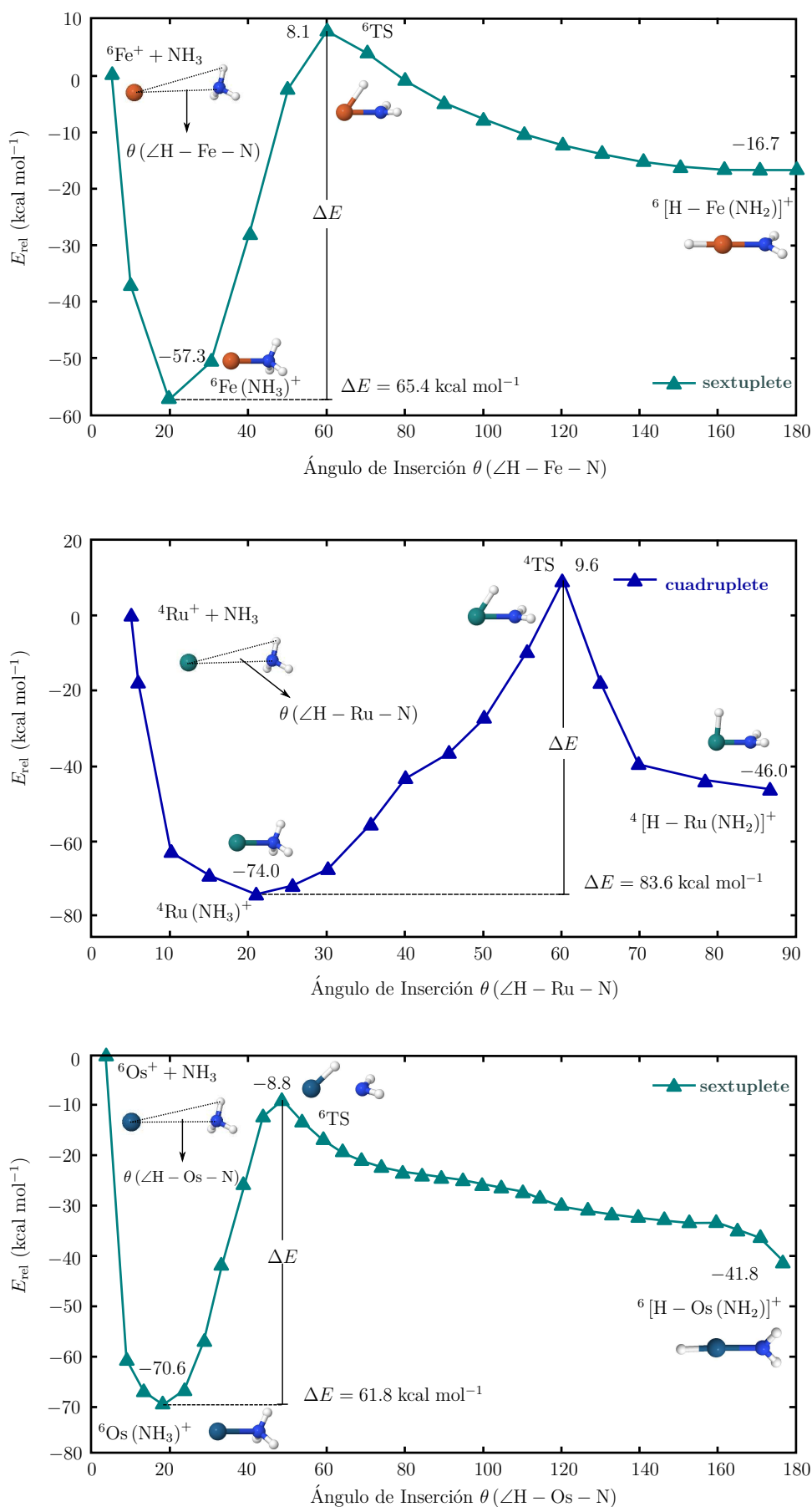
# 6

## Resultados y discusión

### 6.1 Parte 1A. Trayectorias de baja energía encontradas para la activación de $\text{NH}_3$ y eliminación de $\text{H}_2$ por los complejos tipo Werner $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ y $\text{Os}$ )

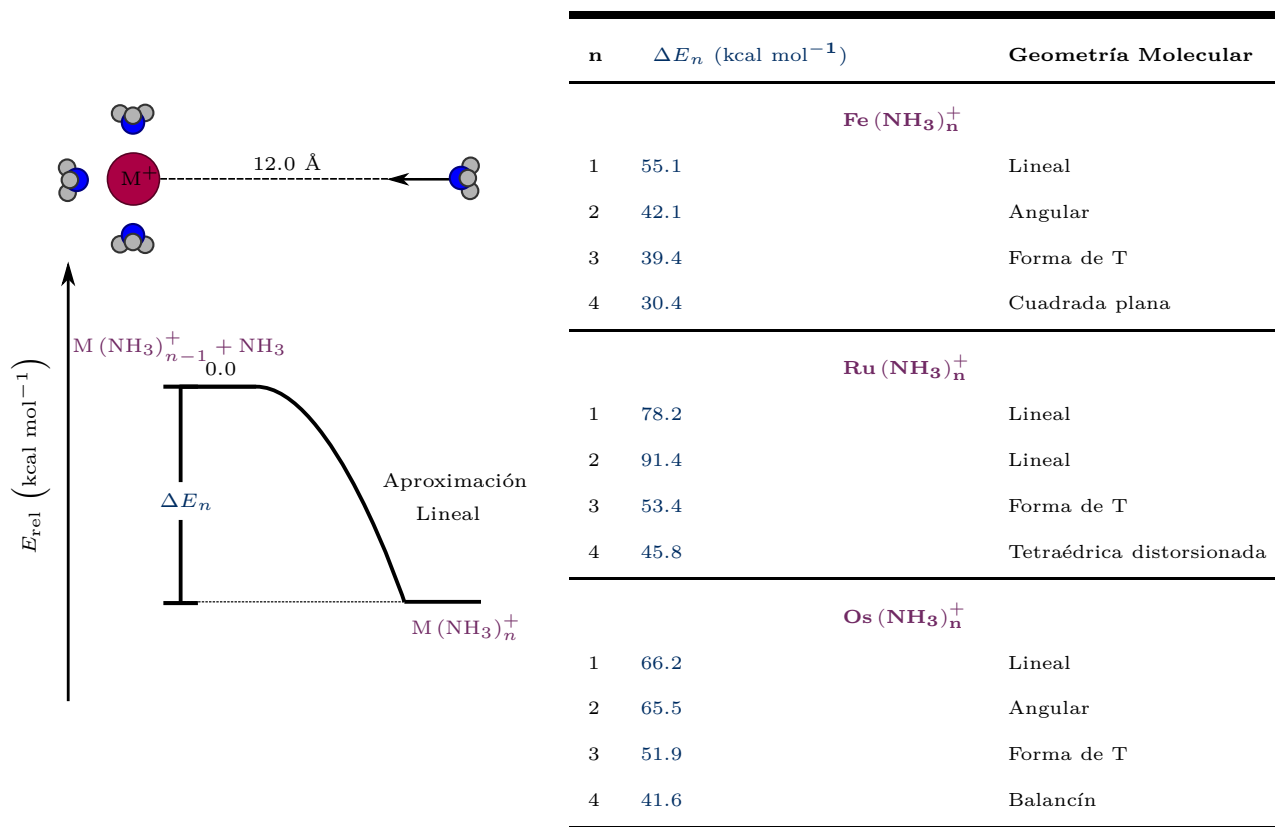
#### 6.1.1 Adición oxidativa de amoníaco a $\text{Fe}^+$ , $\text{Ru}^+$ y $\text{Os}^+$

Las curvas de energía potencial para la inserción de cada uno de los iones metálicos en el enlace N – H de la molécula de amoníaco a través de los canales que emergen de los estados electrónicos más bajos de los reactivos se muestran en la Figura 6.1. Los canales que surgen del estado sextuplete más bajo de los reactivos  $\text{Ru}^+ (^6\text{D}) + \text{NH}_3$  no se exploraron porque esta asíntota se encuentra alrededor de  $25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima del estado fundamental de reactivos. Por su parte, para la reacción de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Os}^+$  sólo la trayectoria del sextuplete que evoluciona desde el estado fundamental de reactivos fue investigada dado que no se han observado estados electrónicos con menor multiplicidad de espín para este ion [213]. En la etapa inicial, todos los gráficos exhiben un pozo de potencial profundo. Estos mínimos de energía también se detectaron en las curvas obtenidas para la aproximación de los reactivos a lo largo del eje M – N (Figura 6.2). Los parámetros geométricos para las estructuras  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  ubicadas en estos pozos de energía potencial se presentan en la Tabla C.1 del anexo C. Por tanto, cada uno de estos aductos surge de la interacción electrostática entre el  $\text{NH}_3$  y el ion metálico. Para cada reacción de la Figura 6.1, la vía que conecta el aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  con la especie insertada  $[\text{H} - \text{M}(\text{NH}_2)]^+$  exhibe una barrera energética considerable. De modo que, estas reacciones deben detenerse cuando se forma el aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  (aún cuando se localizaron estructuras insertadas  $[\text{H} - \text{M}(\text{NH}_2)]^+$  de cierta estabilidad para estas inserciones). Este patrón de reactividad es similar al reportado previamente en otros estudios teóricos [52–55] que exploran las interacciones del amoníaco con diferentes cationes metálicos.



**Figura 6.1:** Curvas de energía potencial CASSCF/CASPT2 para la inserción de cada uno de los cationes metálicos  $\text{M}^+$  en el enlace N – H de la molécula de  $\text{NH}_3$  a través de los estados electrónicos fundamentales de los reactivos  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ). Para todas las reacciones, la vía que conecta la estructura insertada  $[\text{H} - \text{M}(\text{NH}_2)]^+$  con el complejo  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  exhibe una barrera considerable (superior a  $60.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

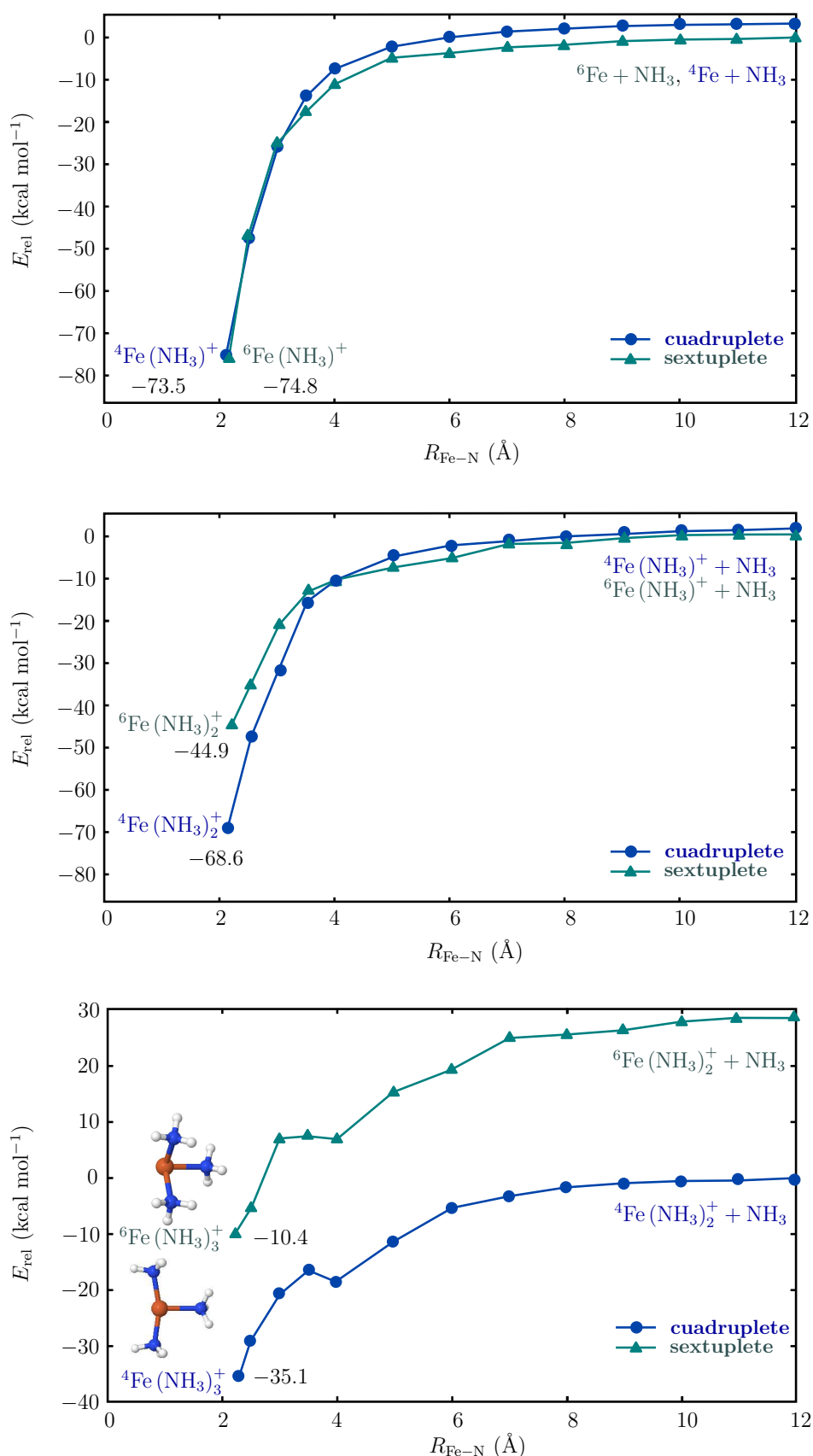
Como se ha mencionado anteriormente, las reacciones de  $\text{NH}_3$  con diferentes cationes metálicos como  $\text{Os}^+$  conducen a productos de eliminación de  $\text{H}_2$  en condiciones suaves o moderadas [149]. Sin embargo, debido a los altos valores predichos para las barreras de energía que separan el aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  del complejo insertado  $[\text{H} - \text{M}(\text{NH}_2)]^+$ , parece improbable que la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  al ion aislado de  $\text{Os}^+$  pueda explicar la obtención de  $\text{H}_2$  para estas reacciones. La activación del enlace  $\text{N} - \text{H}$  empero, debe ocurrir necesariamente en algún punto de la trayectoria de reacción. Por tanto, vemos que los aspectos esenciales de estas interacciones no pueden ser descritos con precisión utilizando un modelo de interacción simple entre el catión aislado  $\text{M}^+$  y la molécula de  $\text{NH}_3$ . De acuerdo con la evidencia proporcionada en las referencias [52–62], así como también con las curvas de energía potencial para la aproximación lineal de los fragmentos  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  (Figura 6.2), se observan complejos estables  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  para las interacciones  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ). Por tal motivo, se exploró el papel que desempeñan los ligandos enlazados a los iones metálicos en la reactividad del fragmento metálico hacia la activación del enlace  $\text{N} - \text{H}$ . En particular, se investigó la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  a los complejos metálicos  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$ .



**Figura 6.2:** Energía relativa y geometría calculadas de los mínimos que resultan de la aproximación lineal  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  en el estado fundamental.

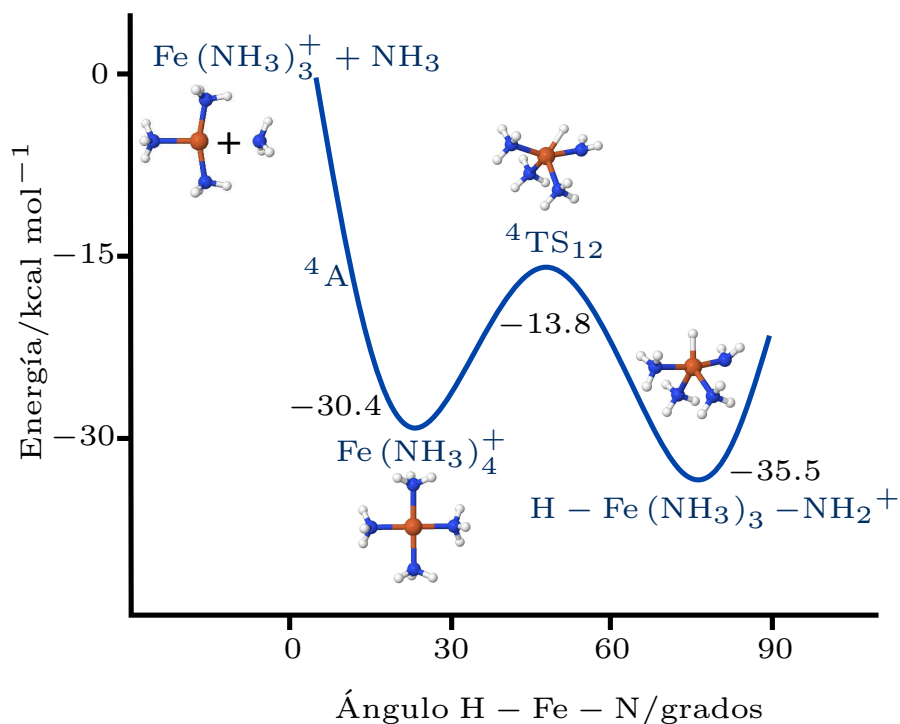
### 6.1.2 Adición oxidativa de amoníaco al complejo $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$

Las curvas de energía potencial para el acercamiento de los fragmentos  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 3$ ) a lo largo del eje  $\text{Fe} - \text{N}$  se muestran en la Figura 6.3.



**Figura 6.3:** Energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear en función de la distancia  $\text{Fe} - \text{N}$  para los estados electrónicos sextuplete y cuadruplete de los reactivos  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$ . Las curvas exhiben el comportamiento convencional enlazante que se esperaría para un complejo tipo Werner y han sido calculadas a partir de la función de onda CASPT2/Def2-TZVP.

Estos gráficos de energía sugieren que la formación de los aductos tipo Werner  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 1 - 3$ ) se produce fácilmente. Tales procesos están desprovistos de barrera energética y por tanto, se espera que dominen sobre cualquier otra trayectoria (e.g. trayectorias que impliquen la activación de la molécula de  $\text{NH}_3$ ). Para las reacciones de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Fe}(\text{NH}_3)^+$  y  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2^+$ , específicamente, el complejo correspondiente de adición cuadruplete  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  es más estable que el sextuplete. Por lo tanto, incluso cuando la diferencia de energía entre estos estados electrónicos del ion  $\text{Fe}^+$  es relativamente pequeña (alrededor de  $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), el patrón de reactividad seguido por las reacciones de adición secuencial de  $\text{NH}_3$  está determinado principalmente por el estado electrónico de baja multiplicidad. Como se muestra en la Figura 6.4, la reacción del complejo cuadruplete tricoordinado  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$  con la molécula de  $\text{NH}_3$  también evoluciona a un aducto  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$  que se encuentra  $30.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de la referencia de energía. No obstante, a diferencia de las reacciones anteriores, una vez formado el complejo de adición tetracoordinado  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$ , esta reacción procede hacia el producto insertado  $\text{H} - \text{Fe}(\text{NH}_3)_3 - \text{NH}_2^+$  a lo largo de una vía favorable que involucra una pequeña barrera de energía de aproximadamente  $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . El producto que emerge de la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  al fragmento metálico  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$  se ubica a  $35.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de la referencia del estado fundamental.



**Figura 6.4:** Perfil de energía CASSCF/CASPT2 para la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  al complejo  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$ .

El efecto de los ligandos de  $\text{NH}_3$  sobre el potencial que tiene el catión metálico  $\text{Fe}^+$  para activar el enlace  $\text{N} - \text{H}$  se evidencia en la tendencia seguida por las barreras de energía de adición oxidante calculadas en la Tabla 6.1. Para aquellas reacciones que proceden del estado electrónico cuadruplete de los reactivos, la altura de la barrera  $\Delta E$  disminuye a medida que aumenta el número de ligandos de  $\text{NH}_3$ . Por tanto, la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  al centro metálico se ve favorecida por interacciones que surgen entre el ion  $\text{Fe}^+$  y las moléculas de  $\text{NH}_3$  enlazadas. Como puede apreciarse en los datos de la Tabla 6.1, la altura de estas barreras energéticas depende en gran medida de la estabilidad del aducto formado en la etapa inicial de cada reacción. De hecho, la adición oxidativa de la molécula de  $\text{NH}_3$  al centro metálico tiene lugar solo después de formado el complejo



**Tabla 6.1:** Energías CASSCF/CASPT2 (kcal mol<sup>-1</sup>) de los puntos estacionarios en las curvas de energía potencial para la inserción de los diferentes iones complejos en el enlace N – H del NH<sub>3</sub>. Las energías son relativas a su correspondiente referencia del estado fundamental. ΔE es la diferencia entre la energía del estado de transición TS<sub>12</sub> que separa al aducto de las especies insertadas y la energía del aducto que surge de la interacción electrostática de los reactivos.

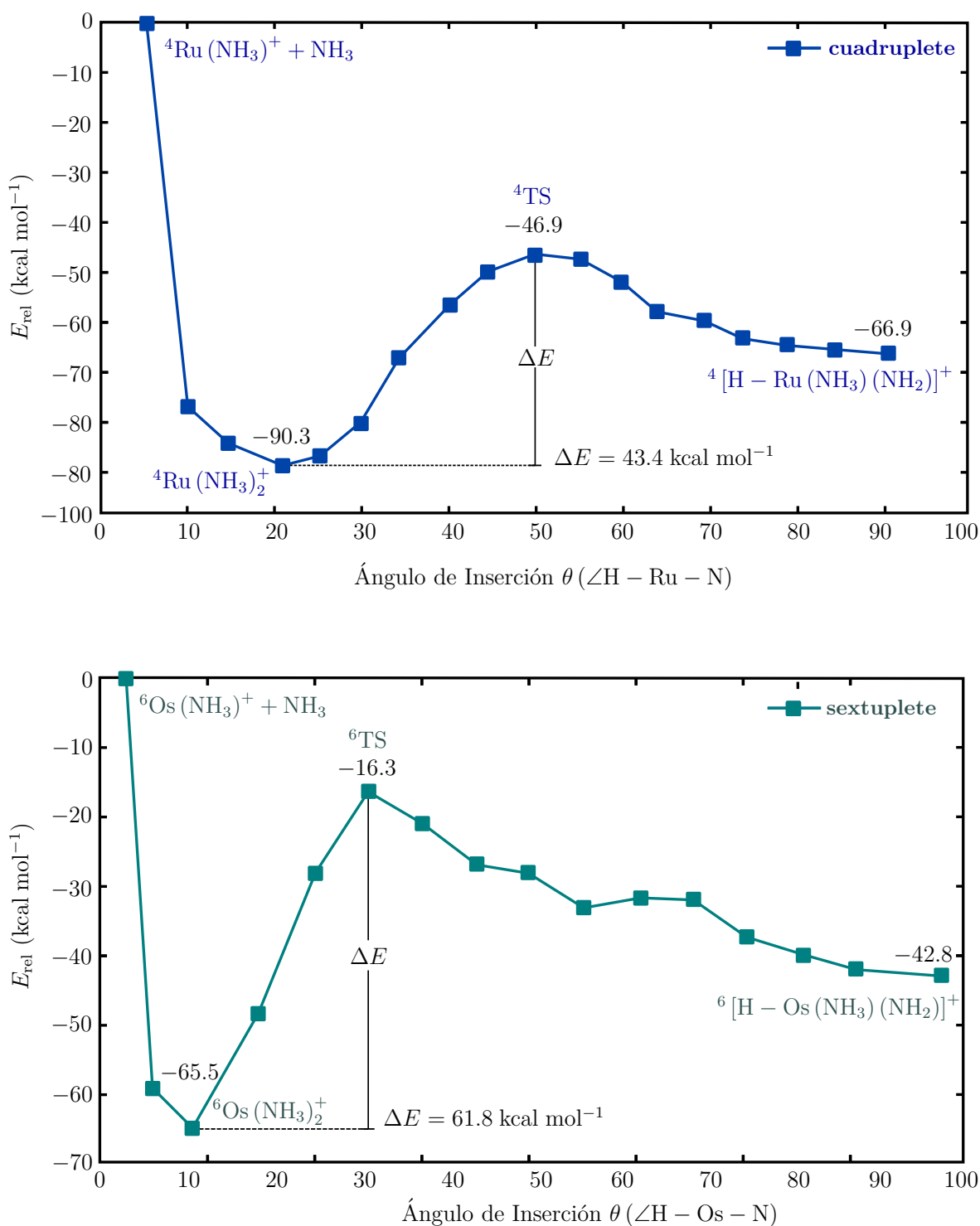
Reacción de inserción en el enlace N – H	Aducto M(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup>	Especies insertadas H – M(NH <sub>3</sub> ) <sub>n-1</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	TS <sub>12</sub>	ΔE
Fe <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-55.1	12.1	-12.3	67.2
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe(NH <sub>3</sub> ) – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-42.1	2.9	-14.9	45.0
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-29.4	4.8	-14.3	34.2
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-30.4	-13.8	-35.5	16.6
Ru <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-78.2	-25.8	-46.0	52.4
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-91.4	-46.9	-66.9	44.5
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-53.4	-18.9	-21.4	34.5
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-45.8	-17.5	-46.7	28.3
Os <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-66.2	-4.3	-39.4	61.9
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-65.5	-16.3	-42.8	49.2
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-51.9	-18.1	-55.8	33.8
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-41.6	-11.8	-57.8	29.8

de coordinación máxima Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> [es decir, no se detectaron estructuras estables para complejos superiores como Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup>]. Para las reacciones de adición de NH<sub>3</sub> precedentes, el canal más favorable es, con mucho, el que conduce al correspondiente aducto Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>. Así pues, de acuerdo con la descripción que surge de este estudio, el producto previsto para estas reacciones es el complejo Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)<sup>+</sup> que se genera a partir de la adición oxidativa de la molécula de amoníaco al fragmento metálico Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>. Presumiblemente, las especies Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> y Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)<sup>+</sup> no pudieron ser distinguidas mediante la técnica de espectrometría de masas. Por tanto, la imagen teórica obtenida para esta reacción podría estar revelando aspectos importantes sobre su reactividad y distribución de productos que de otro modo serían difíciles de evidenciar. La activación de NH<sub>3</sub> por el complejo Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> prevista es un resultado notable que se desprende de estos cálculos; ya que durante mucho tiempo se ha pensado que las reacciones de los iones de transición con NH<sub>3</sub> podrían únicamente evolucionar a complejos tipo Werner M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> [138]. Sin embargo, este hallazgo resulta aún más sorprendente cuando se considera que la escisión del fuerte enlace N – H para producir la especie insertada Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)<sup>+</sup> ocurre a través de una vía muy favorable, que involucra una barrera de tan solo 16.6 kcal mol<sup>-1</sup>, fácilmente superable a temperatura ambiente.

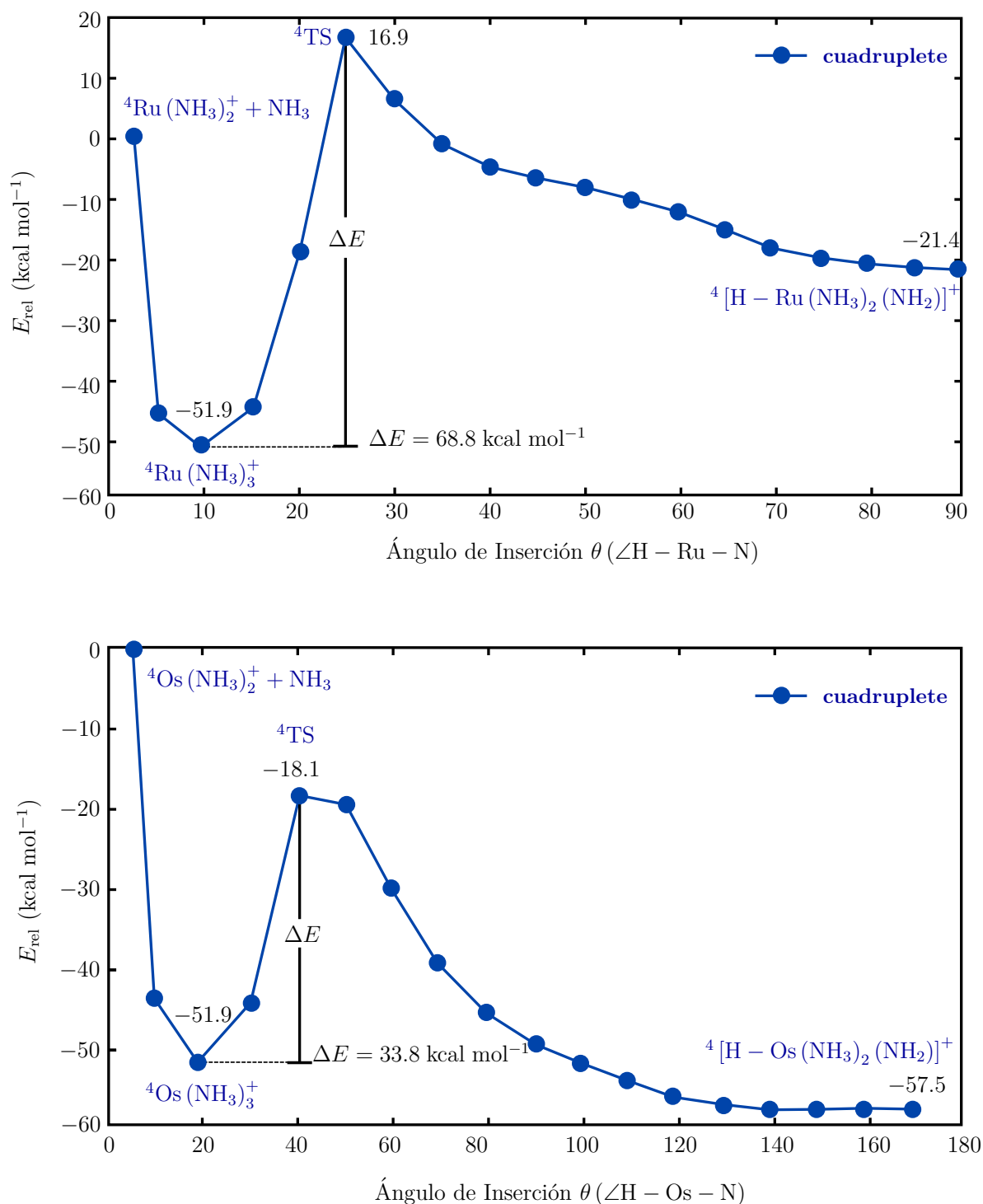
### 6.1.3 Reacciones de la molécula de NH<sub>3</sub> con los complejos tetracoordinados Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> y Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>

Como se muestra en las Figuras 6.5–6.7, las curvas de energía potencial para la adición oxidante de NH<sub>3</sub> a los complejos Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> y Os(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1 – 3) exhiben las mismas características que las discutidas anteriormente para Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>. Las energías relativas para los puntos estacionarios ubicados en estas gráficas se recopilan en la Tabla

6.1. Para ambos cationes de transición, la adición secuencial de  $\text{NH}_3$  a cada uno de los fragmentos  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  conduce al aducto estable  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ . Asimismo, para estas interacciones, la barrera energética que separa el aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  de la especie insertada  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n-1}(\text{NH}_2)(\text{H})^+$  es demasiado alta en todos los casos. De manera que, a diferencia de las reacciones de adición de  $\text{NH}_3$  discutidas previamente para  $\text{Fe}^+$ , el  $\text{NH}_3$  no se añade oxidativamente a los complejos de rutenio u osmio para producir la especie insertada  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n-1}(\text{NH}_2)(\text{H})^+$ .



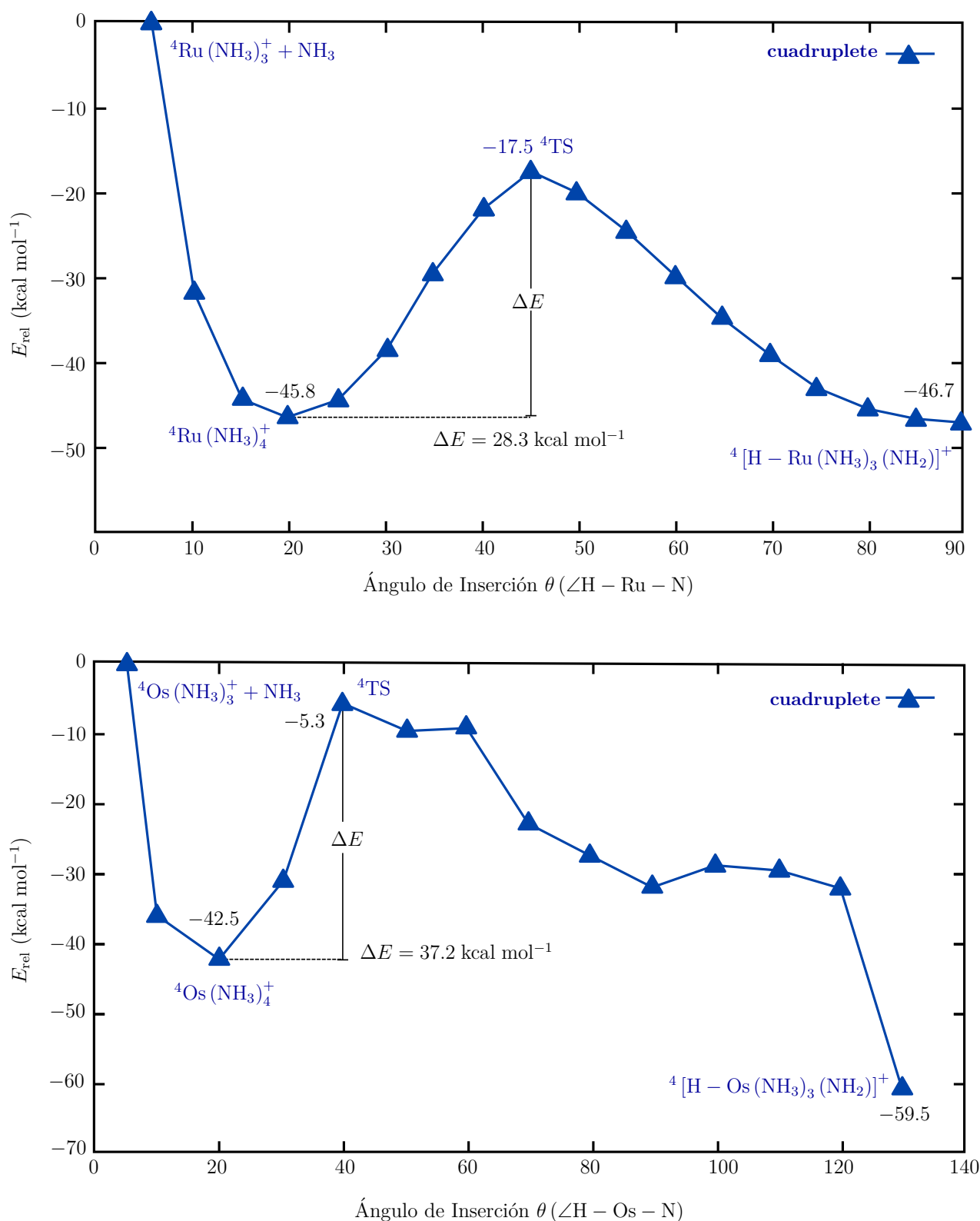
**Figura 6.5:** Perfil de energía CASSCF/CASPT2 para la adición oxidativa  $\text{M}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H} - \text{M}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ).



**Figura 6.6:** Barreras energéticas de inserción del centro metálico en el enlace N – H del amoníaco vinculadas al proceso de adición oxidativa  $\text{M}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H} - \text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)]^+$  para los estados electrónicos fundamentales de reactivos.

Según la descripción hallada, los complejos tetracoordinados  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$  que surgen de la coordinación secuencial de cuatro moléculas de  $\text{NH}_3$  a  $\text{Ru}^+$  y  $\text{Os}^+$  deberían ser los productos esperados para estas reacciones\*. Sin embargo, como se discutirá a continuación, los complejos tetracoordinados  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$  y  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$  pueden reaccionar con una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional para producir radicales libres.

\*Cabe mencionar que no se encontraron estructuras estables vinculadas a los complejos pentacoordinados  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^+$  y  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5^+$  para ninguna multiplicidad de espín.



**Figura 6.7:** Barreras energéticas de inserción del centro metálico en el enlace N – H del amoníaco vinculadas al proceso de adición oxidativa  $\text{M}(\text{NH}_3)_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H} - \text{M}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)]^+$  para los estados electrónicos fundamentales de reactivos.

Las energías para las especies radicales  $\text{H} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_2$  obtenidas a partir de los reactivos  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  por abstracción de un átomo de hidrógeno se proporcionan

en la Tabla 6.2. Como se ve en dicha tabla, estos valores disminuyen conforme aumenta el número de ligandos de NH<sub>3</sub>. Un caso particularmente interesante es el de las especies radicalarias H – Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>, obtenidas en virtud de la interacción Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> y que se encuentran a 13.9 kcal mol<sup>-1</sup> por encima de los reactivos.

**Tabla 6.2:** Energías relativas CASSCF/CASPT2 para las asíntotas de radicales H – M(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> (M = Fe, Ru, Os; n = 1, 2, 3, 4) que surgen de la abstracción de H por cada uno de los complejos monopositivos.

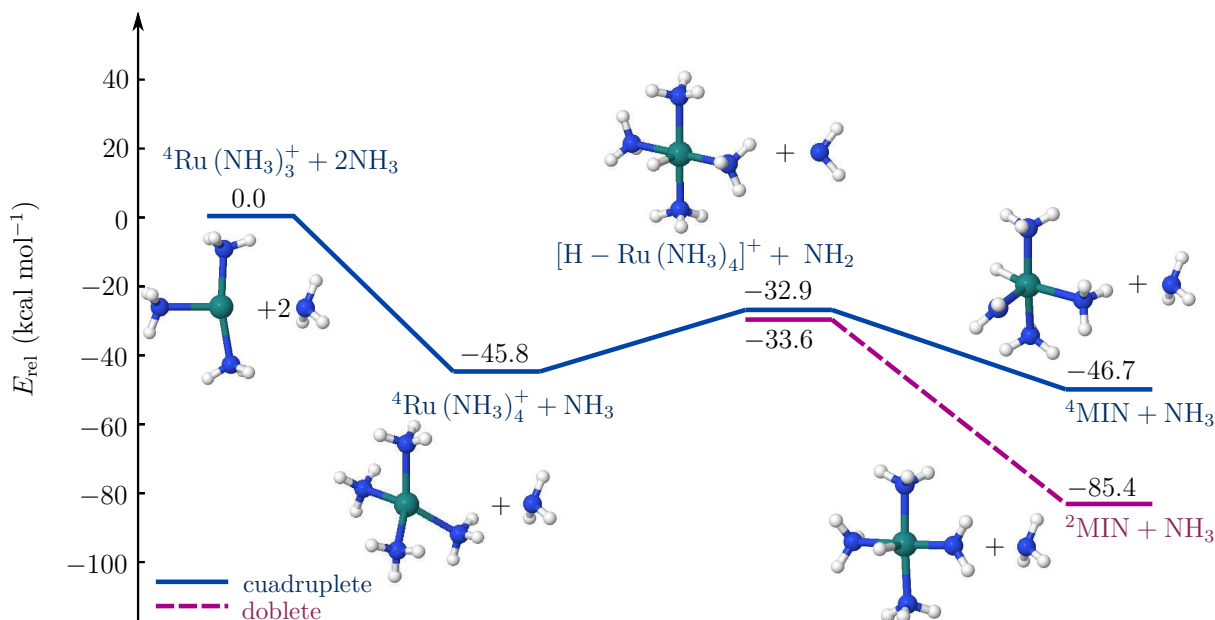
Sistema Reactivo	Asíntota Radicalaria	Estabilidad Relativa, ΔE (kcal mol <sup>-1</sup> )
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>n-1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → FeH <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	41.7, 41.6 <sup>a</sup>
	Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	27.6, 27.5 <sup>a</sup>
	Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	63.0, 64.4 <sup>b</sup>
	Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	32.9, 33.0 <sup>b</sup>
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>n-1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup>	Ru <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → RuH <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	48.1, 50.0 <sup>b</sup>
	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	38.1, 38.6 <sup>b</sup>
	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	32.1, 32.2 <sup>b</sup>
	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	13.9, 14.4 <sup>b</sup>
	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	12.9, 12.2 <sup>b</sup>
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>n-1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup>	Os <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → OsH <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	30.4, 30.8 <sup>a</sup>
	Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	18.3, 18.4 <sup>a</sup>
	Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	53.8, 54.5 <sup>a</sup>
	Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	1.8, 2.3 <sup>a</sup>
	Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> → H – Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	5.3, 3.7 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Estados electrónicos sextuplete y cuadruplete, respectivamente. <sup>b</sup> Estados electrónicos cuadruplete y doblete, respectivamente. Las configuraciones electrónicas de las distintas asíntotas de radicales varían únicamente en el espín del fragmento NH<sub>2</sub>.

Si bien la formación de las especies radicales H – Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> parece favorable, la reacción del NH<sub>3</sub> con el aducto Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> procede al producto de adición Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> por medio de una vía sin barrera (Figura 6.8). No obstante, sobre la base de los datos suministrados en la Tabla 6.2, vemos que el complejo tetracoordinado puede reaccionar con NH<sub>3</sub> para producir las especies radicales H – Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>, mismas que se encuentran a tan solo 12.9 kcal mol<sup>-1</sup> por encima de los reactivos Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> en su estado fundamental cuadruplete. Una vez formadas estas especies de radicales, pueden recombinarse en una segunda reacción para producir la estructura insertada Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H)(NH<sub>2</sub>)<sup>†</sup> (etiquetada como MIN en la Figura 6.8). De acuerdo con las principales contribuciones obtenidas para las funciones CASSCF pertenecientes a los estados electrónicos cuadruplete y doblete de los fragmentos radicales H – Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>, la contribución electrónica del fragmento metálico es la misma en ambos estados (difieren solo en el espín α o β del radical amino<sup>†</sup> NH<sub>2</sub>). Por lo tanto, la recombinación de las especies radicales puede ocurrir no solo a través de la trayectoria de reacción que conserva el espín cuadruplete de la reacción original (por ejemplo, H – Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> [↑↑] + NH<sub>2</sub> [↑]) sino también a lo largo del canal doblete que se activa en virtud de la interacción de fragmentos con espines opuestos (por

<sup>†</sup>Ambos estados electrónicos de radicales están degenerados. La pequeña variación en los valores de energía relativa proporcionados en la Tabla 6.2 para estos límites asíntóticos calculados es debida al espacio activo limitado utilizado para expandir las funciones multiconfiguracionales.

ejemplo,  $\text{H} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+ [\uparrow\uparrow] + \text{NH}_2 [\downarrow]$ . En vista de que la activación del canal de baja multiplicidad no supone cambios en la configuración electrónica del fragmento metálico, la aparición de una especie doblete para estas interacciones se puede racionalizar sin invocar cruces entre superficies de energía potencial pertenecientes a estados electrónicos cuadruplete y doblete. Por esta razón, las reacciones recombinatorias a lo largo de estos



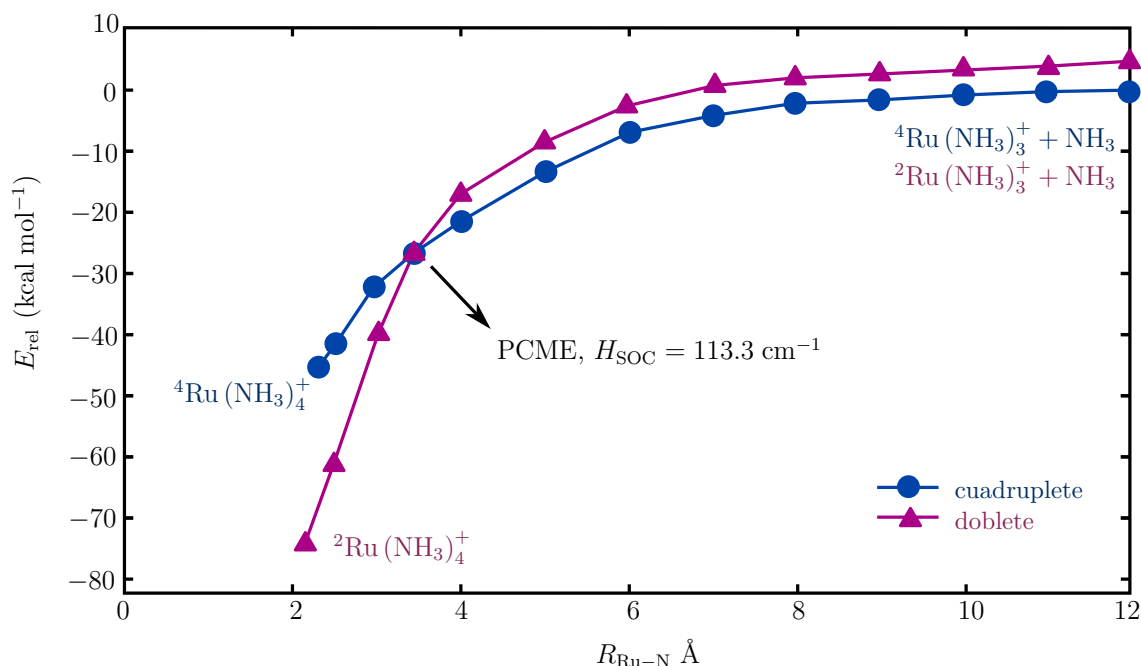
**Figura 6.8:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{NH}_2$  para los estados electrónicos cuadruplete (en azul) y doblete (en magenta).

canales evolucionan de forma independiente a sus productos correspondientes ( ${}^4\text{MIN}$  y  ${}^2\text{MIN}_2$ ). Se ha utilizado un esquema de dos reacciones secuenciales similar para racionalizar el cambio en la multiplicidad de espín de los productos detectados en relación con sus reactivos para otras interacciones [71]–[76]. En la Figura 6.8 se muestran los gráficos de energía potencial para estas reacciones recombinatorias. El producto  ${}^2\text{MIN}_2$  que evoluciona a través de la vía doblete es comparativamente más estable que el correspondiente cuadruplete  ${}^4\text{MIN}$  por  $38.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Para ambos canales, una molécula  $\text{NH}_3$  es expulsada cuando el grupo  $\text{NH}_2$  se enlaza al centro metálico. El complejo doblete  ${}^2\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{H})(\text{NH}_2)^+$  previsto como producto tiene el mismo número y tipo de átomos que el aducto  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$  asignado experimentalmente como producto de esta interacción en la referencia [149]. Estas estructuras pueden probablemente ser indistinguibles mediante determinaciones de espectrometría de masas. Así pues, la descripción teórica lograda para la interacción  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  puede complementar las investigaciones experimentales aportando nuevos conocimientos sobre los posibles productos que pueden formarse en fase gas a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos en el presente estudio también permiten explicar las irregularidades observadas en los patrones cinéticos seguidos por las reacciones de adición secuencial  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$ . Como se refirió en el capítulo 2, se observa un aumento inesperado en la velocidad de adición cuando la cuarta molécula de  $\text{NH}_3$  se une al aducto  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_3^+$ . Como se discutió anteriormente, la imagen que ofrecen los cálculos teóricos sugiere que el patrón de reacción seguido por estas reacciones secuenciales estaría cambiando a un mecanismo de radicales justo cuando se forma el aducto  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$ . Este

último es capaz de abstraer un átomo de H de una molécula de NH<sub>3</sub> adicional. Este hecho permitiría explicar la variación inusual encontrada en la cinética vinculada a la adición de la cuarta molécula de NH<sub>3</sub> al catión de transición Ru<sup>+</sup>. Un punto importante que debe destacarse es que la activación del enlace N – H por el complejo metálico Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> para producir la especie insertada Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H)(NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> es un proceso muy favorable. Esto es, las reacciones de adición secuencial que conducen al complejo tetracoordinado Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> ocurren todas a lo largo de canales sin barrera de energía. Mientras que las especies radicales [H – Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> por medio de las cuales la estructura insertada Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H)(NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> es alcanzada, se encuentran solo a 13.9 kcal mol<sup>-1</sup> por encima de los reactivos cuadruplete.

Finalmente, la Figura 6.9 muestra el cruce que exhiben las superficies de energía potencial de los estados basal y doblete del estado excitado más bajo asociadas a la cuarta reacción de adición de amoníaco: Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>. La evaluación del acoplamiento espín-órbita en el punto de cruce de mínima energía (PCME) sugiere una débil interacción entre ambos estados electrónicos ( $H_{\text{SOC}} = 113.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Por lo tanto, la transición cuadruplete-doblete queda descartada y en consecuencia, un mecanismo que involucre cruce entre sistemas electrónicos de distinta multiplicidad, también queda invalidado.



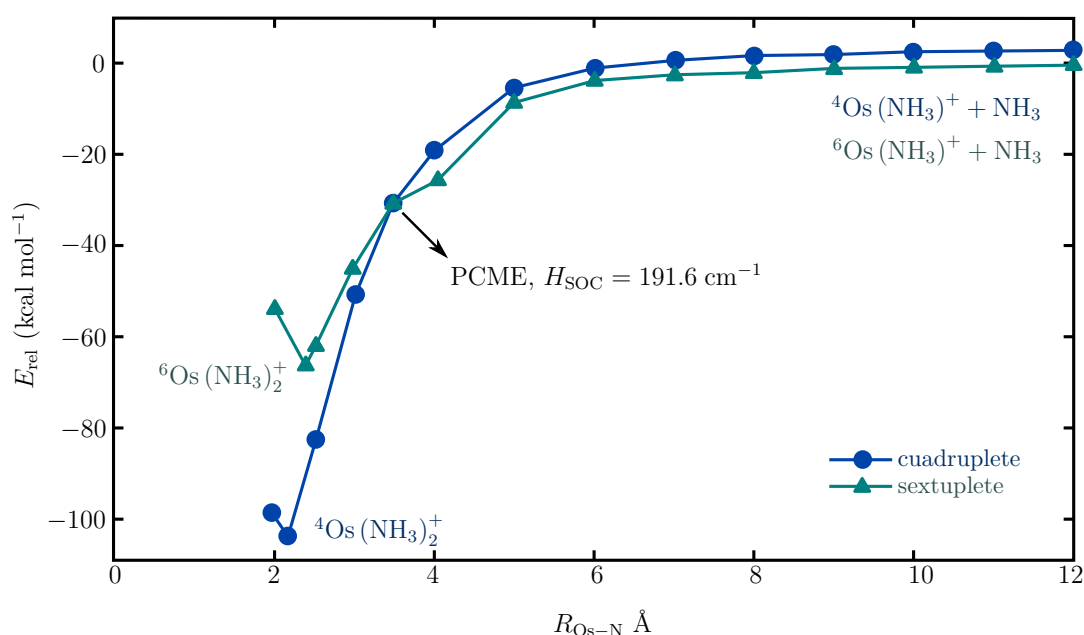
**Figura 6.9:** Evaluación en el punto de cruce del acoplamiento-espín órbita entre los estados cuadruplete y doblete para la aproximación Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>.

Notemos por otra parte que, de acuerdo con la Tabla 6.2, todas las asíntotas radicales Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>(H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> aparecen por encima de 27.0 kcal mol<sup>-1</sup> en relación con los reactivos respectivos en su estado fundamental para estados de espín cuadruplete y sextuplete. Es decir, los radicales libres no se encuentran energéticamente disponibles para esta serie de interacciones. Luego, la formación de los fragmentos radicalarios no es factible en reacciones de adición de ligandos de NH<sub>3</sub> a cationes de Fe<sup>+</sup> en los experimentos de espectrometría de masas; esto es consistente con la evidencia experimental, ya que, como se ha referido anteriormente, este tipo de reacciones secuenciales de adición no presentan un comportamiento cinético irregular para las interacciones con iones de Fe<sup>+</sup>.

La adición secuencial de moléculas de NH<sub>3</sub> al monocatión Os<sup>+</sup> sigue un patrón similar al discutido previamente para las reacciones de Ru<sup>+</sup>. Por ejemplo, cada una de las reaccio-

nes  $\text{Os}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  evoluciona al complejo de coordinación  $\text{Os}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  (Figuras 6.1 y 6.2). Asimismo, las reacciones de formación de productos derivados de la inserción de los fragmentos metálicos  $\text{Os}(\text{NH}_3)_n^+$  en la molécula de  $\text{NH}_3$ , no están favorecidas en ningún caso. Retomemos las Figuras 6.5 y 6.6 donde se muestran las curvas de energía potencial que emergen del estado fundamental sextuplete de los reactivos  $^+ \text{Os} + \text{NH}_3$  y  $\text{Os}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$  que evolucionan hacia la inserción del ion metálico en el enlace N – H de la molécula  $\text{NH}_3$ . Estas curvas revelan la existencia de una barrera de energía significativa que separa los reactivos de las estructuras insertadas  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_2)]^+$  y  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)]^+$ . Por consiguiente, es poco factible que el sistema evolucione a través de estos canales hacia la formación de especies insertadas y por tanto, hacia la generación de productos de eliminación de  $\text{H}_2$ . Como se mencionó anteriormente, según los datos proporcionados en la referencia [149], entre otros productos, la reacción de  $^+ \text{Os}$  con  $\text{NH}_3$  conduce a la eliminación de  $\text{H}_2$ . Por lo tanto, podría inferirse que el potencial del ion metálico para activar el enlace N – H debe surgir a partir de las interacciones enlazantes entre el centro metálico y los ligandos de  $\text{NH}_3$  unidos de manera secuencial.

Una vez que se forma el aducto  $\text{Os}(\text{NH}_3)^+$ , las curvas de energía potencial que emergen desde el estado fundamental sextuplete y el estado excitado cuadruplete más bajo de los reactivos  $\text{Os}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$  se cruzan (Figura 6.10). La evaluación del acoplamiento espín-órbita entre estos estados electrónicos en el punto de cruce de mínima energía (PCME) sugiere una fuerte interacción entre ellos ( $H_{\text{SOC}} = 191.63 \text{ cm}^{-1}$ ). Por lo tanto, la transición sextuplete-cuadruplete en el punto de cruce entre sistemas es factible. Se consideró entonces que el estado electrónico cuadruplete determina el patrón de reactividad seguido por las reacciones de adición de  $\text{NH}_3$  posteriores.



**Figura 6.10:** Evaluación en el punto de cruce del acoplamiento-espín órbita entre los estados sextuplete y cuadruplete para la aproximación  $\text{Os}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$ . El punto de cruce de mínima energía se localiza a una distancia Os – N de aproximadamente 3.4 Å.

Al igual que en el caso de las reacciones con  $\text{Ru}^+$ , la adición secuencial de  $\text{NH}_3$  a  $\text{Os}^+$  conduce a la formación del complejo cuadruplete  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$  [no se localizó una estructura estable para el aducto pentacoordinado  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5^+$ ]. El complejo  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$  puede reaccionar con una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional para producir los fragmentos radicales de abstracción  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{NH}_2$  (que de acuerdo con los datos de la Tabla 6.2, se encuentran alrededor de  $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los reactivos). Las asíntotas cua-

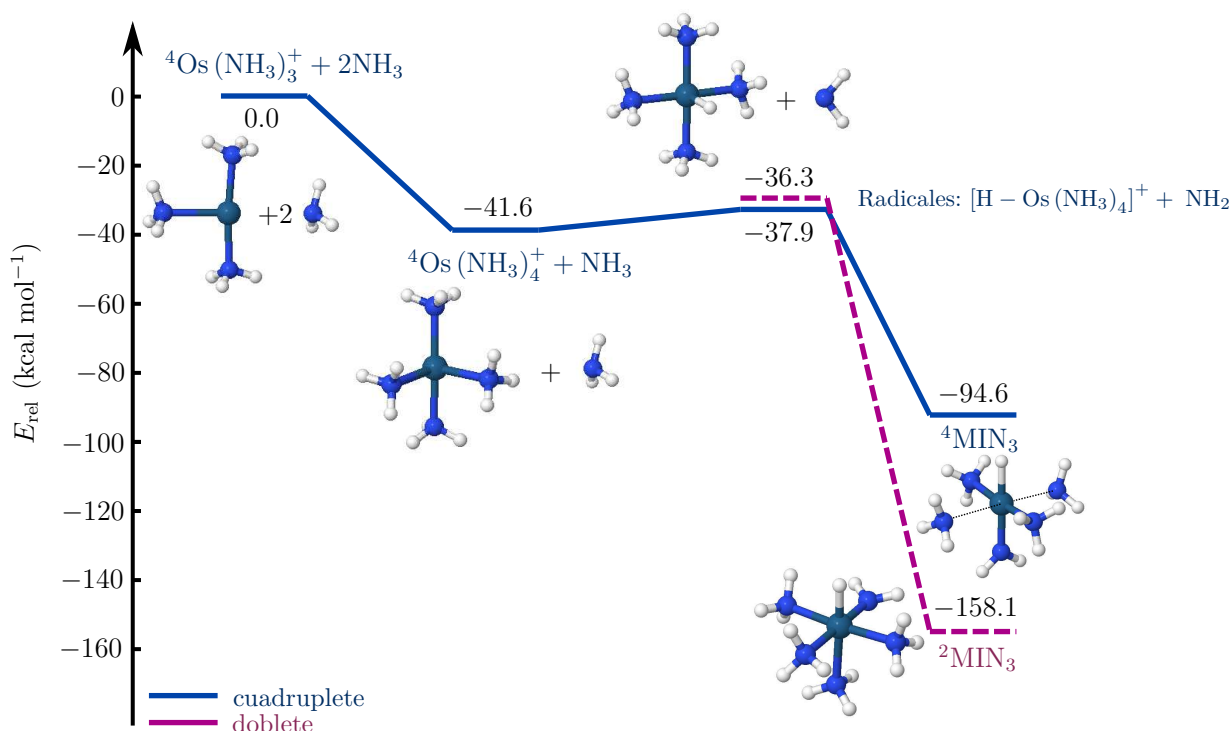


druplete y doblete de los radicales  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{NH}_2$  con energías mostradas en la Tabla 6.2, varían únicamente en el espín del fragmento no metálico. Consecuentemente, los fragmentos radicales pueden recombinarse a través de ambos canales de multiplicidad para producir las estructuras insertadas  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})(\text{NH}_2)^+$  (etiquetadas como MIN<sub>3</sub> en la Figura 6.11).

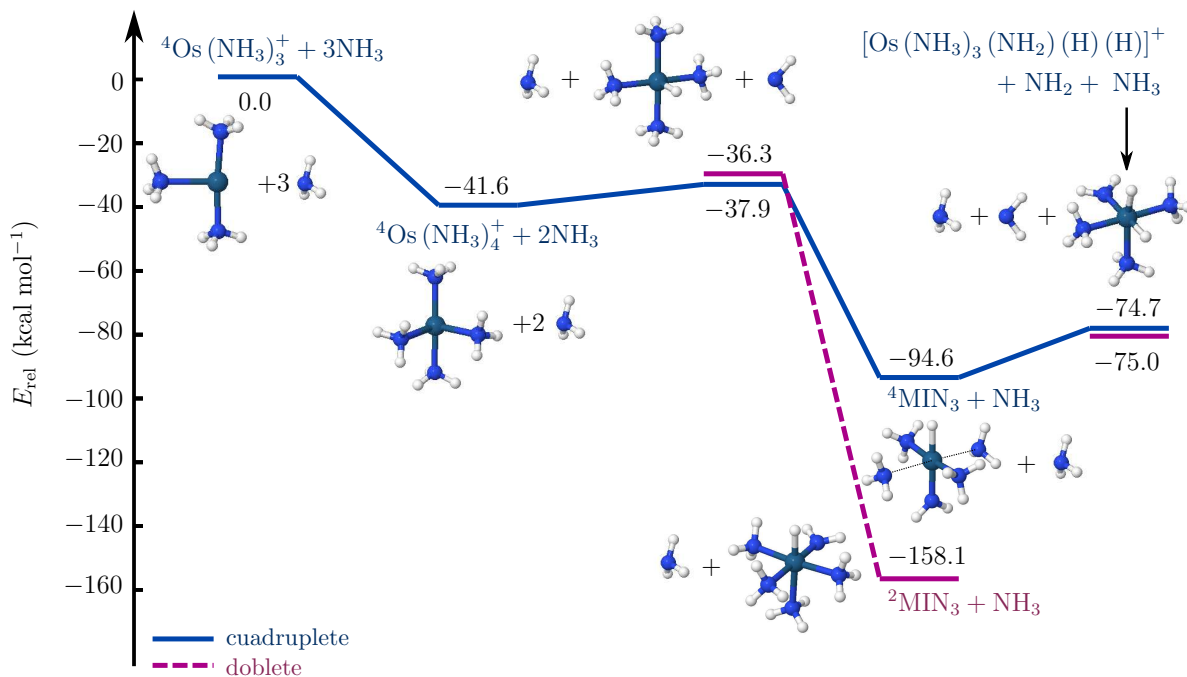
Como se muestra en el perfil de la Figura 6.11, la reacción a lo largo del canal doblete evoluciona al producto <sup>2</sup>MIN<sub>3</sub> más estable. El nivel de energía calculado para esta estructura se encuentra a 116.5 kcal mol<sup>-1</sup> debajo del correspondiente a reactivos. Por su parte, el pozo de energía potencial para la estructura cuadruplete <sup>4</sup>MIN<sub>3</sub> se ubica a 63.5 kcal mol<sup>-1</sup> por encima del doblete. Según estos resultados, el complejo doblete <sup>2</sup>MIN<sub>3</sub> [<sup>2</sup>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)(NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>] debería aparecer en la distribución de productos para esta reacción. A pesar de la enorme energía que separa la estructura cuadruplete <sup>4</sup>MIN<sub>3</sub> de la doblete más baja <sup>2</sup>MIN<sub>3</sub>, el canal de alta multiplicidad juega un papel importante en la determinación de la distribución de productos para esta reacción.

Como se muestra en la Figura 6.12, los fragmentos radicales cuadruplete y doblete que surgen de la abstracción de H de una molécula de amoníaco por parte de la estructura insertada cuadruplete <sup>4</sup>MIN<sub>3</sub> [<sup>4</sup>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)<sup>+</sup>] se encuentran a solo 19.6 kcal mol<sup>-1</sup> por encima de los nuevos reactivos <sup>4</sup>MIN<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>. Por lo tanto, la reacción a lo largo del canal cuadruplete no se detiene cuando se alcanza la estructura insertada <sup>4</sup>MIN<sub>3</sub> sino que es capaz de evolucionar a las nuevas especies radicalarias <sup>4</sup>[Os(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)(H)]<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub> (un molécula de amoníaco se separa del fragmento metálico durante la reacción de abstracción H). Estos fragmentos radicales pueden recombinarse en una etapa posterior para producir complejos de alta coordinación (Figuras 6.13 y 6.14). Nuevamente, como las asíntotas radicales cuadruplete y doblete degeneradas varían solo en el espín del radical NH<sub>2</sub>, la reacción de recombinación puede proceder a través de ambos canales de distinta multiplicidad.

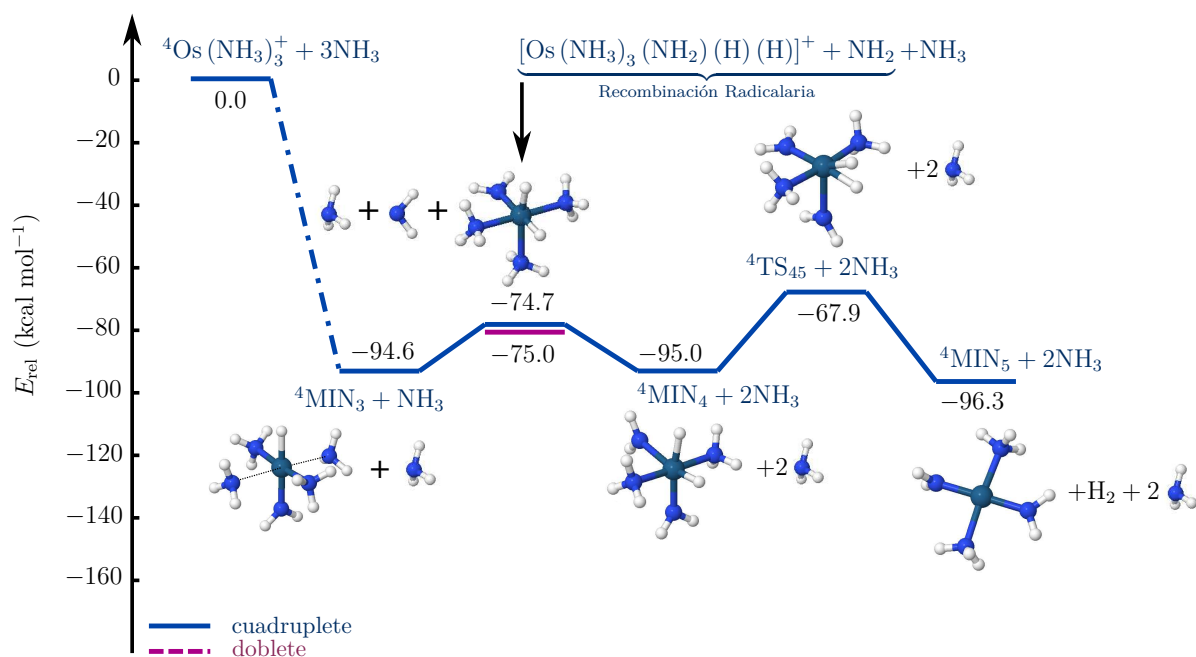
En particular, la Figura 6.13 muestra que el canal cuadruplete evoluciona hacia el intermediario <sup>4</sup>MIN<sub>4</sub> [<sup>4</sup>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H)(H)]<sup>+</sup> (durante la recombinación se separa una molécula de NH<sub>3</sub> del fragmento metálico). Este complejo dihidruro está localizado prácticamente a la misma energía que los reactivos <sup>4</sup>MIN<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>. Sin embargo, la estructura dihidruro heptacoordinada doblete <sup>2</sup>MIN<sub>4</sub> [<sup>2</sup>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H)(H)]<sup>+</sup> que emerge de la vía doblete está a 64.9 kcal mol<sup>-1</sup> por debajo de las especies radicales [Os(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)(H)]<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub> (interesantemente, la reacción a lo largo de este canal no conduce a la pérdida de NH<sub>3</sub> por el fragmento metálico). Ambos complejos dihidruro pueden evolucionar hacia productos de eliminación de hidrógeno. Mientras que una barrera de energía de alrededor de 27.1 kcal mol<sup>-1</sup> debe superarse antes de que los productos <sup>4</sup>MIN<sub>5</sub> [<sup>4</sup>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> sean alcanzados a través del canal cuadruplete, la reacción a lo largo de la trayectoria doblete conduce a los productos más estables <sup>2</sup>MIN<sub>5</sub> [<sup>2</sup>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> a lo largo de un camino de reacción que implica una barrera de energía de solamente 10.6 kcal mol<sup>-1</sup>. Por lo tanto, el canal de baja multiplicidad que surge de la recombinación de las especies radicales <sup>2</sup>[Os(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(H)(H)]<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> es la vía más favorable para alcanzar los productos de eliminación de H<sub>2</sub>. Además del H<sub>2</sub>, Blagojevic *et al.* [148] han detectado complejos que contienen cuatro o cinco enlaces Os – N como productos de las reacciones Os<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>. Según nuestros resultados, estos complejos informados podrían corresponder a las especies altamente coordinadas <sup>4</sup>MIN<sub>5</sub> y <sup>2</sup>MIN<sub>5</sub> que surgen de las reacciones radicalarias discutidas previamente. Por tanto, la imagen que emerge de nuestro estudio para la adición secuencial de moléculas de amoníaco a Os<sup>+</sup> parece ser consistente con la distribución de productos observada.



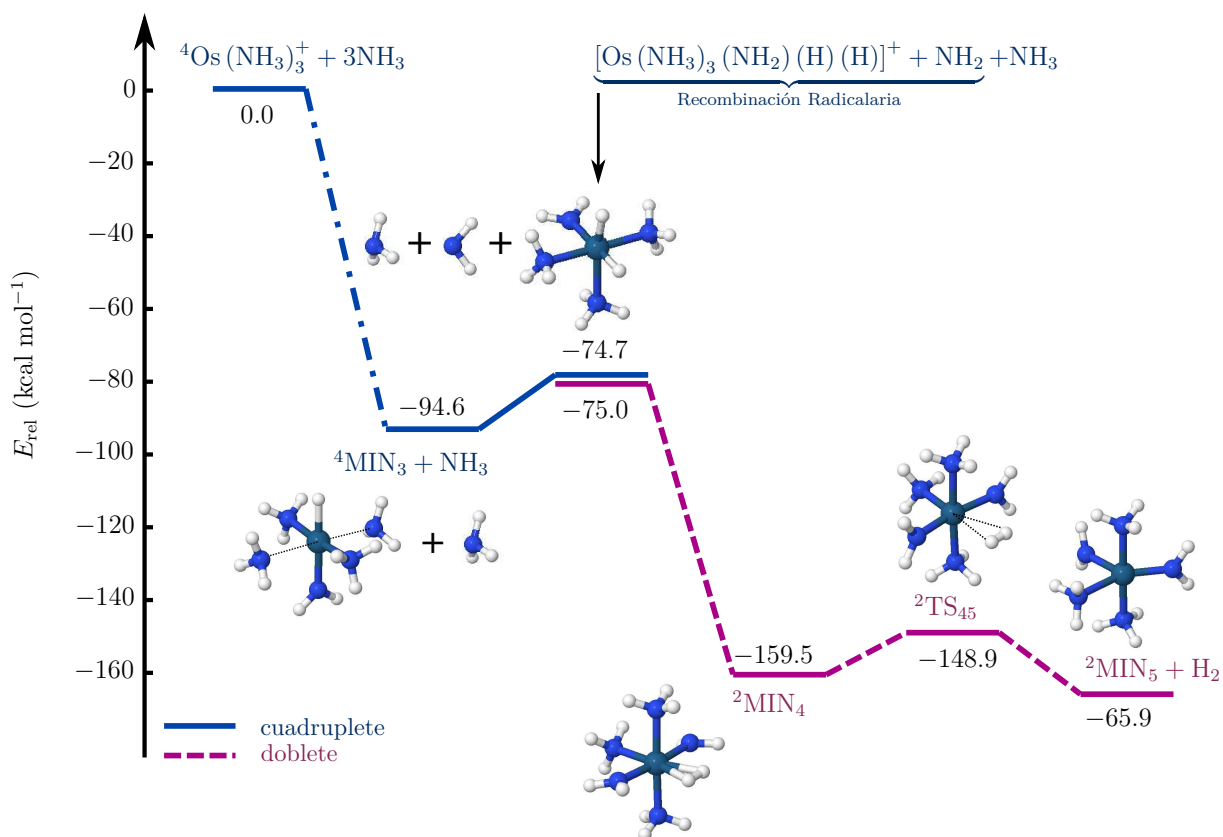
**Figura 6.11:** Niveles de energía CASSCF/CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{NH}_2$  para los estados electrónicos cuádruplete (en azul) y doblete (en magenta).



**Figura 6.12:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{NH}_2$  para los estados electrónicos cuádruplete (en azul) y doblete (en magenta).

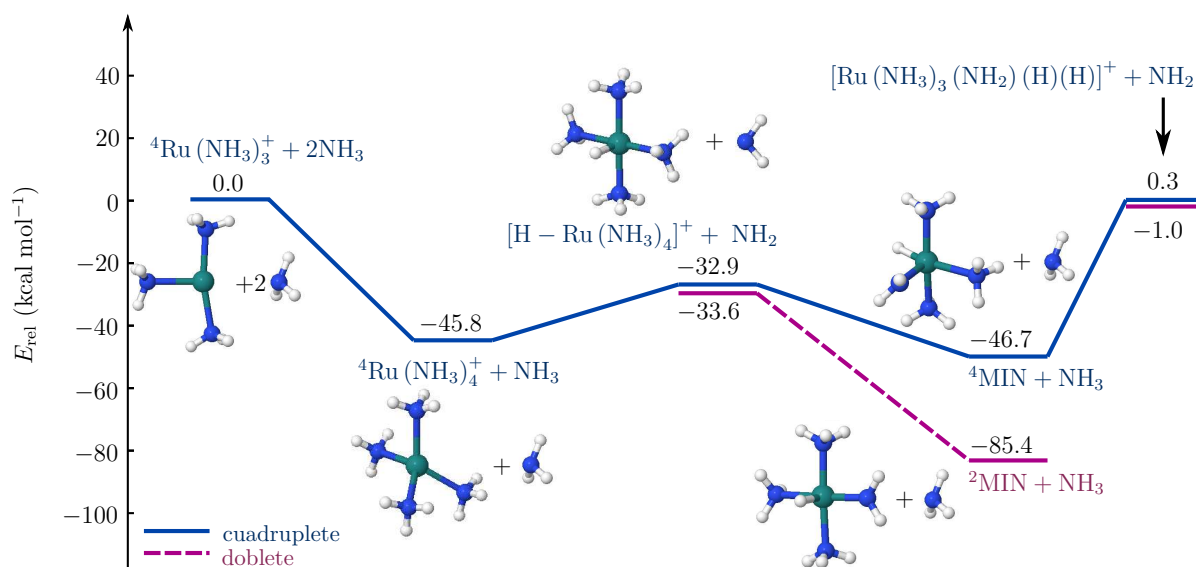


**Figura 6.13:** Perfil de energía CASPT2 para la recombinación radicalaria  $^4[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})(\text{H})]^+ + \text{NH}_2$  a lo largo del canal cuadruplete.



**Figura 6.14:** Perfil de energía CASPT2 para la recombinación radicalaria  $^4[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})(\text{H})]^+ + \text{NH}_2$  que conduce a la eliminación de  $\text{H}_2$  a través del canal doblete.

A diferencia de las reacciones con  $\text{Os}^+$ , el  $\text{H}_2$  no se encuentra en la distribución de productos detectada para las reacciones correspondientes de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Ru}^+$  [148]. Interesantemente, el esquema de reacción de radicales propuesto permite racionalizar las diferentes distribuciones determinadas para ambas interacciones. Como se discutió previamente, la reacción del complejo  ${}^4\text{MIN}_3$  con una molécula adicional de  $\text{NH}_3$  evoluciona fácilmente a productos de eliminación de  $\text{H}_2$  vía la formación y recombinación de los fragmentos radicalarios  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})(\text{H})]^+ + \text{NH}_2$  (producidos por una segunda abstracción de H). De acuerdo con el perfil de energía de la Figura 6.15, para la reacción de  $\text{Ru}^+$ , las especies de radicales  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})(\text{H})]^+ + \text{NH}_2$  producidas por una segunda abstracción de H se encuentran alrededor de  $45.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los reactivos  ${}^4\text{MIN} + \text{NH}_3$ . El elevado valor de esta energía descarta la posibilidad de que esos radicales puedan producirse a partir de los reactivos  ${}^4\text{MIN} + \text{NH}_3$ . Por tanto, la adición secuencial de moléculas de amoníaco al catión de rutenio termina sin eliminación de  $\text{H}_2$  cuando se alcanza el complejo insertado  ${}^4\text{MIN} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})]^+$ .



**Figura 6.15:** Perfil de energía CASPT2 para la posible formación de radicales  ${}^4[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})(\text{H})]^+ + \text{NH}_2$ .

Vemos que la descripción obtenida para las reacciones investigadas modelando explícitamente las moléculas de  $\text{NH}_3$  es consistente con la mayoría de los datos experimentales disponibles para estas reacciones. Nuestra contribución puede progresar en el entendimiento de los factores que determinan sus patrones de reactividad. Así pues, de acuerdo con los resultados que surgen de esta investigación teórica, la falta de interacciones metal-ligando en el modelo de reacción podría conducir a descripciones incompletas. Como se mencionó anteriormente, la mayoría de las reacciones simples  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  deberían detenerse cuando se produce el aducto  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$ .

A manera de síntesis, podemos establecer que se hallaron trayectorias de baja energía para la activación de la molécula de  $\text{NH}_3$  por los complejos de coordinación de  $\text{NH}_3$  más altos de los cationes de transición investigados. Este hecho podría parecer sorprendente dada la considerable fuerza del enlace N – H en el amoníaco. Más aún, los complejos conocidos tipo Werner no suelen ser reactivos en este tipo de reacciones. La propuesta mecanística elaborada para las interacciones estudiadas podría dar una idea de los me-

canismos seguidos por otras reacciones de interés. Por ejemplo, se ha propuesto que el complejo de terpiridina bis-(fosfina) de molibdeno I enlazado a  $\text{NH}_3$  conduce a productos de eliminación de  $\text{H}_2$  bajo suave calentamiento a través de un mecanismo homolítico. [4] Es importante señalar que los patrones de reactividad encontrados para las reacciones investigadas exhiben algunas de las características que podrían esperarse en otros sistemas catalíticos, tanto inorgánicos como enzimáticos. En este sentido, los resultados que aquí se exponen podrían inspirar futuras contribuciones en estos campos, en los que la activación de pequeñas moléculas por entidades químicas o enzimáticas podrían estar siguiendo patrones de reactividad similares.

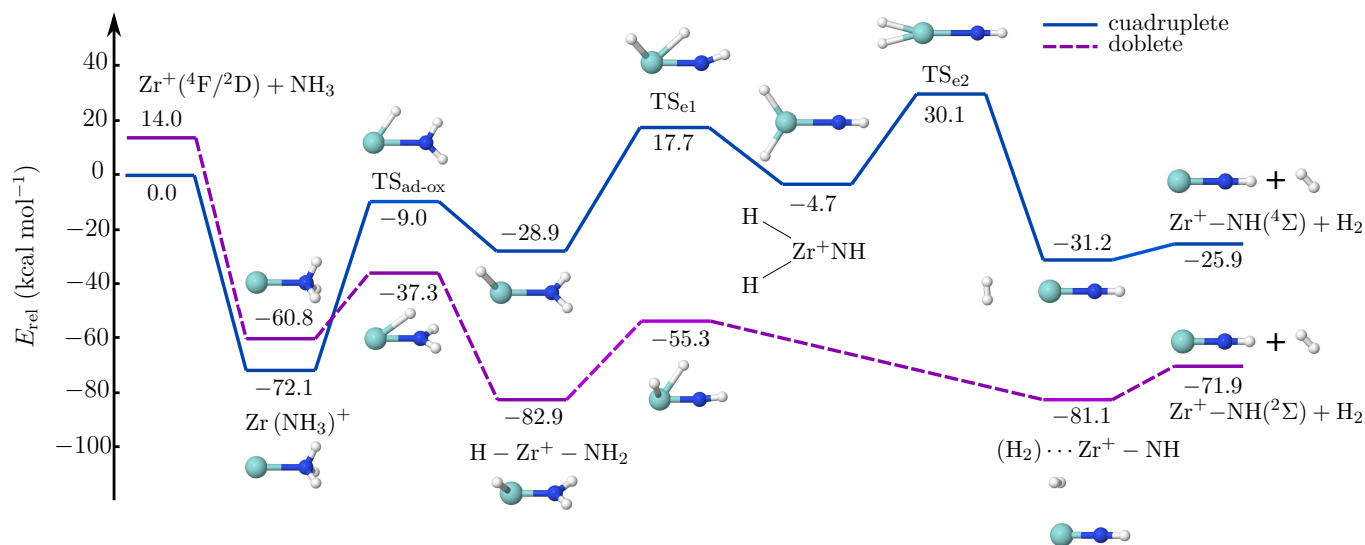
Mientras que la descripción obtenida en la primera parte del estudio para las interacciones de adición sucesivas  $M(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3 \rightarrow M(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  ( $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ru}^+$  y  $\text{Os}^+$ ;  $n = 0 - 4$ ) permitió analizar comparativamente los factores que determinan las diferentes distribuciones de productos observadas para ellas, quedan aún por explorar otros aspectos intrigantes que surgen de los estudios experimentales realizados sobre estas reacciones. Por ejemplo, como ha sido discutido previamente en el capítulo 2, la interacción de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Re}^+$  no conduce a productos con eliminación de  $\text{H}_2$ . Este hecho es particularmente interesante porque las reacciones del  $\text{NH}_3$  con todos los iones de transición restantes de la tercera serie dan lugar a  $\text{H}_2$  como producto. Sin embargo, para esta reacción solo se detecta el aducto  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  (una baja resolución de los datos imposibilita la detección de aductos de coordinación superiores) [148]. Los cationes restantes de la tercera fila por su parte, interactúan de manera atractiva con cinco o seis moléculas de  $\text{NH}_3$ . De hecho, las reacciones de  $\text{NH}_3$  con iones de transición tempranos (que evolucionan a productos de eliminación de  $\text{H}_2$ ) también exhiben formación de complejos de alta coordinación (hasta seis moléculas de  $\text{NH}_3$  enlazadas al metal). Esto sugiere que el entorno de coordinación podría estar desempeñando un papel crucial en la determinación de los patrones de reactividad exhibidos por estas reacciones. Para abordar estos aspectos, se investigaron pues las interacciones del amoníaco con  $\text{Zr}^+$  y  $\text{Re}^+$ . La evidencia experimental disponible apunta a que la reacción con el monocatión de renio muestra la coordinación con  $\text{NH}_3$  más baja de todos los iones de transición investigados en la referencia [148]. Mientras tanto, para la reacción correspondiente con  $\text{Zr}^+$  se alcanza la máxima coordinación observada para estas reacciones ( $n = 6$ ). De esto modo, se ha analizado la viabilidad de que las reacciones del  $\text{NH}_3$  con  $\text{Zr}^+$  y  $\text{Re}^+$  pudieran tener lugar mediante la adición oxidativa del enlace  $\text{N} - \text{H}$  al centro metálico o bien, mediante un mecanismo que implique la ruptura homolítica de este enlace.

## 6.2 Parte 1B. Exploración del potencial de los complejos $M(\text{NH}_3)_n^+$ ( $M = \text{Zr}, \text{Re}$ ) para activar la molécula de $\text{NH}_3$

### 6.2.1 Reacciones de moléculas de $\text{NH}_3$ con monocaciones de $\text{Zr}^+$

En la Figura 6.16 se muestran las superficies de energía potencial para la reacción del  $\text{NH}_3$  con el monocatión  $\text{Zr}^+$  a través de los canales que emergen del estado fundamental cuadruplete y el primer estado excitado de los reactivos. Para ambos canales, la reacción evoluciona en primer lugar hacia estructuras estables correspondientes al aducto  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$

resultante de la atracción electrostática. Las estructuras para los aductos cuadruplete y doblete se localizaron a valores de energía relativamente profundos, a saber,  $72.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $60.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de la referencia del estado fundamental, respectivamente.



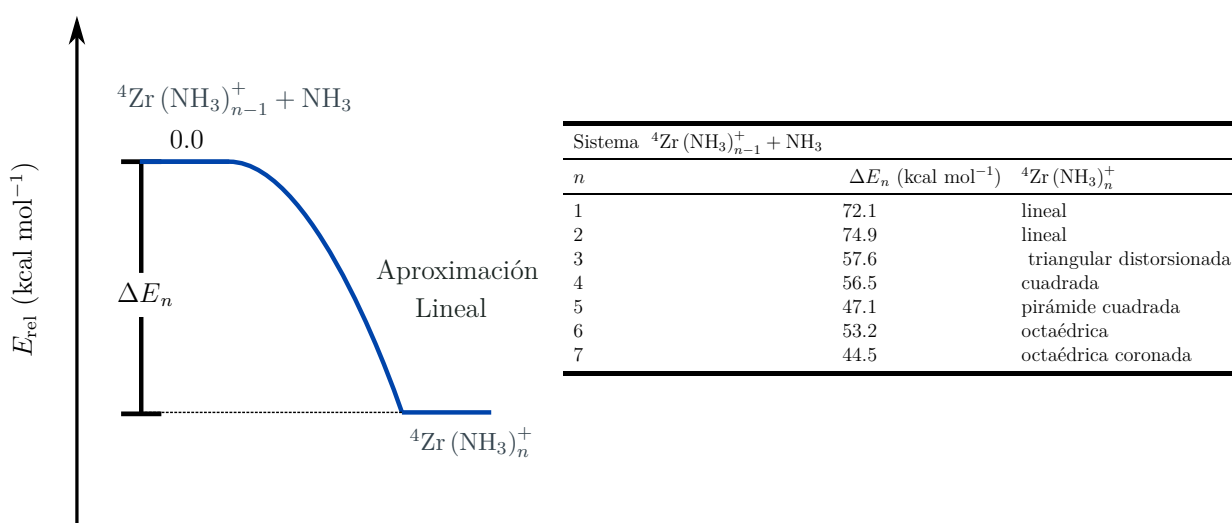
**Figura 6.16:** Superficies de energía potencial CASSCF/CASPT2/TZVP siguiendo la ruta de reacción  $\text{Zr}^+(\text{}^4\text{F}/\text{}^2\text{D}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{}^+\text{Zr} - \text{NH} + \text{H}_2$ . Los niveles de energía se dan en  $\text{kcal mol}^{-1}$  y son relativos a los reactivos en su estado fundamental separados a  $12.0 \text{ \AA}$ .

Una vez que se genera el aducto cuadruplete, se debe superar una barrera energética considerable (cuya altura es de aproximadamente  $63.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) para alcanzar el intermediario que surge de la adición oxidativa de la molécula de  $\text{NH}_3$  al ion metálico. La energía relativa para la especie insertada  $\text{}^4\text{H} - \text{Zr} - \text{NH}_2^+$  es de  $28.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos. Los parámetros geométricos para las estructuras presentadas se proporcionan en la Tabla C.1 de este documento. Las etapas elementales que conectan la estructura insertada con los productos de eliminación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{Zr}^+ - \text{NH} + \text{H}_2$ , están asociadas principalmente a la migración- $\alpha$  de un átomo de hidrógeno adicional al  $\text{Zr}^+$  y al posterior desprendimiento paulatino de la molécula de  $\text{H}_2$ . Estos procesos tienen lugar a lo largo de trayectorias que involucran, de nueva cuenta, altas barreras de energía ( $46.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $34.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente). De acuerdo con los datos de este perfil de energía, el canal que emerge del estado fundamental cuadruplete de los reactivos  $\text{Zr}^+(\text{}^4\text{F}) + \text{NH}_3$  parece ser desfavorable para que se alcancen los productos de eliminación de  $\text{H}_2$  observados experimentalmente [148]. Por su parte, la adición oxidativa de la molécula de  $\text{NH}_3$  a través del canal doblete (que emerge del estado excitado más bajo de reactivos) ocurre a lo largo de una ruta más favorable. Para este camino de reacción, la altura de la barrera que separa el aducto  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$  del intermediario  $\text{H} - \text{Zr} - \text{NH}_2^+$  es de solo  $23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Además, la estructura  $\text{}^2\text{H} - \text{Zr} - \text{NH}_2^+$  se ubicó  $82.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de la referencia del estado fundamental. Una vez que se produce esta especie, la reacción a lo largo del canal de baja multiplicidad puede proceder al intermediario  $(\text{H}_2) \cdots \text{Zr}^+ - \text{NH}$  que surge a partir de la migración- $\alpha$  de un átomo de H adicional al  $\text{Zr}^+$ . Esto se logra superando una barrera de energía de alrededor de  $27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Notemos que a partir de este intermediario, se pueden obtener con relativa facilidad los productos de eliminación de hidrógeno molecular:  $\text{Zr}^+ - \text{NH} + \text{H}_2$ . Es importante señalar que incluso cuando los productos  $\text{Zr}^+ - \text{NH} + \text{H}_2$  se obtienen fácilmente a través de la vía del estado doblete, la posibilidad de que un cruce entre sistemas cambie el curso de la reacción desde el estado

electrónico cuadruplete desfavorable (que emerge del estado basal de los reactivos) hacia el canal de baja multiplicidad debe descartarse, ya que el valor estimado para la constante de acoplamiento espín-órbita en el punto de cruce entre estos estados es de tan solo  $41.8 \text{ cm}^{-1}$ . Así pues, según esta imagen, los productos de eliminación de  $\text{H}_2$  observados por espectrometría de masas para esta reacción podrían obtenerse solamente a través del canal que emerge del estado doblete excitado de los reactivos,  $\text{Zr}^+(^2\text{D}) + \text{NH}_3$ . Este estado electrónico se encuentra a  $14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de la referencia del estado fundamental [214]. Esto sugiere claramente que una cantidad considerable del catión metálico podría encontrarse en el estado excitado doblete en las condiciones experimentales en las que se efectuaron las determinaciones espectrométricas.

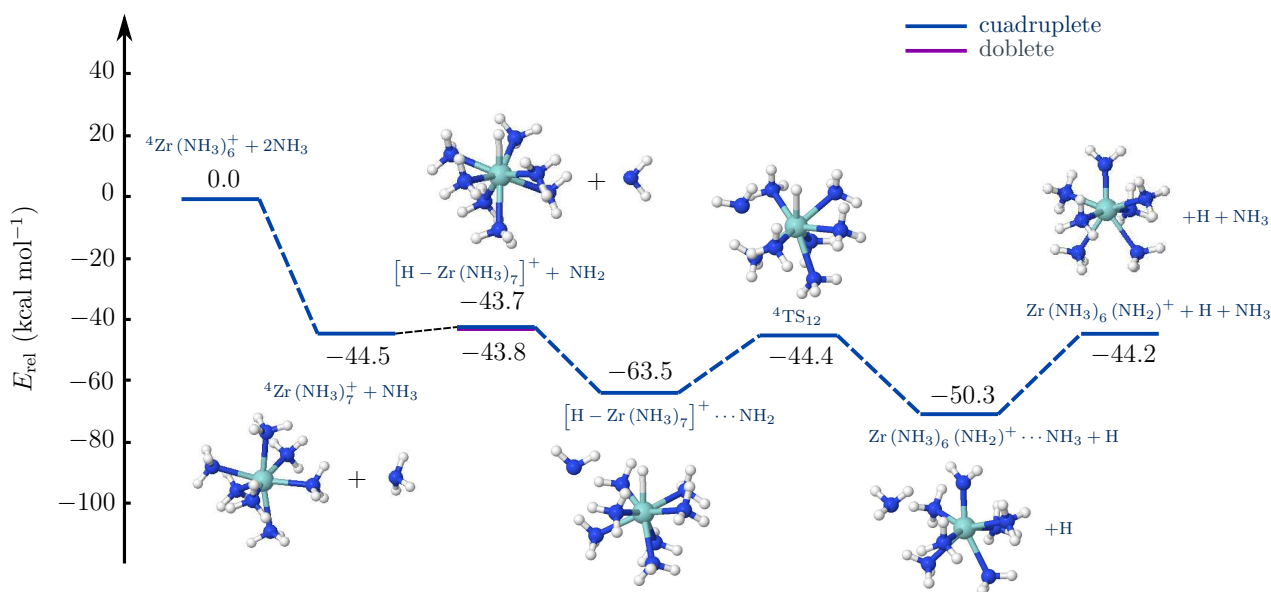
### Superficies de energía potencial para las reacciones $\text{Zr}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$

En la Figura 6.17 se presenta un diagrama esquemático que resume los aspectos más relevantes de las curvas de energía potencial para la aproximación lineal de los reactivos  $^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 7$ ) a través del canal que emerge del estado electrónico fundamental cuadruplete. Para cada perfil energético se localizó un pozo de energía potencial profundo que surge de la coordinación sucesiva de una molécula de amoníaco al centro metálico. Cada una de las reacciones de adición secuencial  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 7$ ) evoluciona entonces al aducto  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_n^+$  por medio de una vía libre de barrera energética. Como se mencionó anteriormente, la interacción de  $\text{NH}_3$  con un catión aislado de  $\text{Zr}^+$  a través del canal que emerge del estado fundamental conduce a un pozo de potencial profundo correspondiente al aducto  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$ . La adición de una segunda molécula de amoníaco al centro metálico evoluciona al complejo lineal  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_2^+$  [que se encuentra  $74.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$ ]. La adición secuencial de más moléculas de  $\text{NH}_3$  al centro metálico obedece un patrón similar y continúa hasta que se alcanza el complejo heptacoordinado  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ . Por tanto, según la descripción de estas interacciones de aproximación de los fragmentos  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n-1}^+$  y  $\text{NH}_3$ , estas reacciones sucesivas deben detenerse cuando se forma el aducto  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ . En otras palabras, el ion metálico  $\text{Zr}^+$  es capaz de enlazar covalentemente un máximo de siete moléculas de  $\text{NH}_3$ .



**Figura 6.17:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las reacciones de adición secuencial  $^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 7$ ).

Como se muestra en los niveles de energía de la Figura 6.18, una vez producido el complejo  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ , reacciona fácilmente con una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional para producir las especies radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  (los reactivos y los fragmentos radicales están prácticamente degenerados). Se aprecia además en esta Figura que los radicales pueden recombinarse en una reacción subsecuente para producir especies insertadas. Cabe señalar que las asíntotas de radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  que aparecen en el perfil de la Figura 6.18 corresponden a los estados electrónicos cuadruplete y doblete más bajos que varían únicamente en el espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ) del electrón desapareado en el radical amino  $\text{NH}_2$  (ver Tabla 6.3).



**Figura 6.18:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  de multiplicidad cuadruplete.

**Tabla 6.3:** Principales contribuciones CASSCF para los estados electrónicos cuadruplete y doblete de los fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$ .

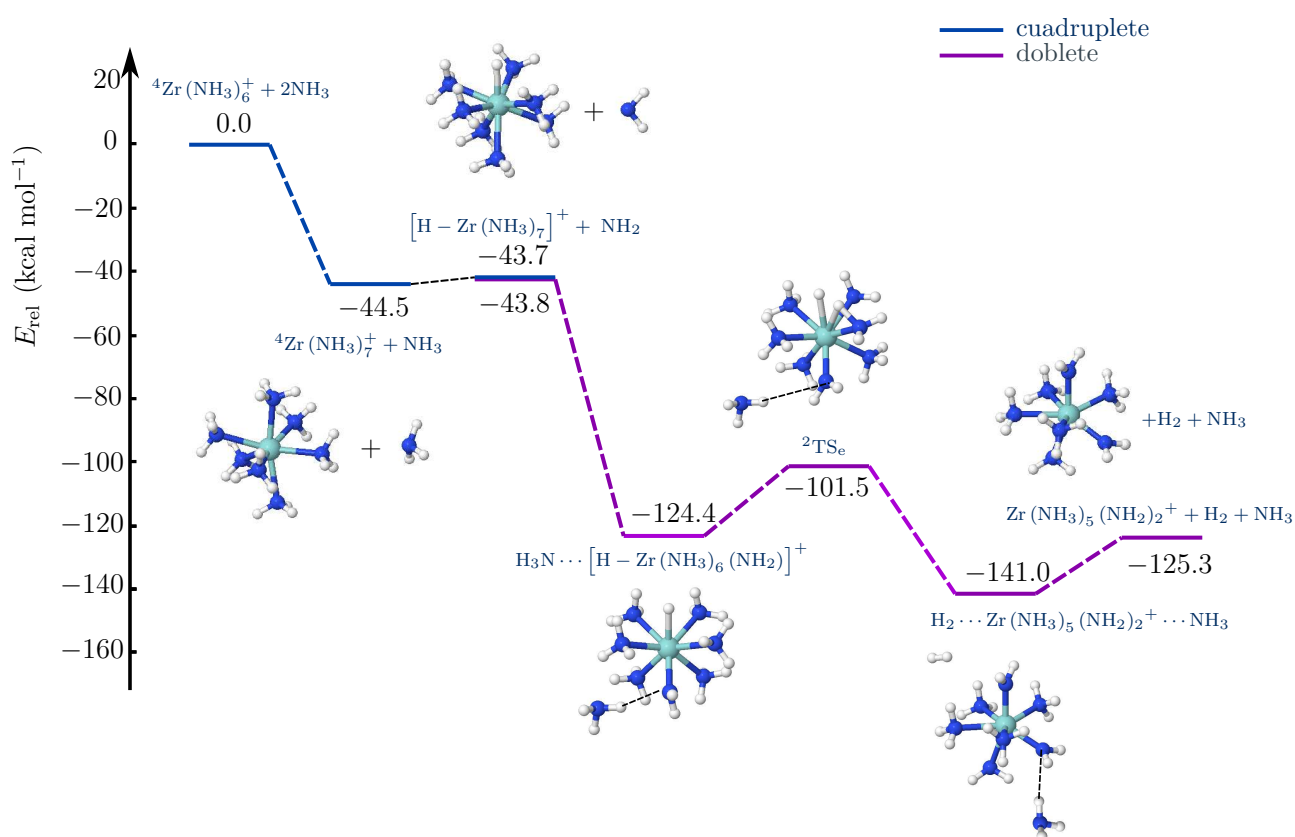
Coeficiente CASSCF		Configuración de valencia más externa <sup>(a)</sup>			
$^4\text{A}$	0.97	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$^2\text{A}$	0.81	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$
		$d_0 + s_{\text{H}}$	$s_{\text{Zr}} + \sum s_{\text{N}}$	$p_{\text{N}}(\text{NH}_2)$	$-d_{-2} + d_0 + d_2$

<sup>(a)</sup> Por simplicidad, las contribuciones a los orbitales moleculares se muestran sólo de forma esquemática. El orbital molecular doblemente ocupado contiene la interacción entre el átomo de metal y el hidrógeno extraído. El primer orbital semiocupado surge de las interacciones tipo  $s$  entre el átomo de Zr y los átomos de N circundantes. Los últimos dos orbitales exhiben un carácter casi puro  $p$  y  $d$ , respectivamente.

Por tanto, incluso cuando los fragmentos de radicales se obtienen a partir del estado fundamental cuadruplete de los reactivos  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$ , su recombinación puede suceder a lo largo de los canales cuadruplete y doblete. Esto se debe a que es igualmente



probable que los tres electrones desapareados de las especies radicales hayan quedado con espín  $\alpha$  o  $\beta$ . De acuerdo con el perfil de energía de la Figura 6.18, la recombinación de los fragmentos radicales a lo largo del canal cuadruplete evoluciona al intermediario  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ \cdots \text{NH}_2$ . En esta estructura, el radical  $\text{NH}_2$  interactúa mediante puentes de hidrógeno con dos ligandos de amoníaco. Luego, el  $\text{NH}_2$  se une al átomo metálico para producir el complejo  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  a través de una vía que involucra una barrera de alrededor de  $19.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . En el último paso son expulsados un átomo de  $\text{H}$  y una molécula de  $\text{NH}_3$ . Los átomos de hidrógeno que se generan a partir de este canal pueden recombinarse rápidamente entre ellos para producir  $\text{H}_2$ . Los valores de energía de los reactivos y productos son prácticamente los mismos. Por el contrario, el canal que emerge del estado electrónico doblete de los radicales es muy favorable y altamente exotérmico. La recombinación de los fragmentos  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  a través del canal de baja multiplicidad da origen en primer lugar al intermediario  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)]^+$  (Figura 6.19).



**Figura 6.19:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  a lo largo del canal de multiplicidad doblete.

Curiosamente, este complejo se forma como resultado de una transferencia de  $\text{H}$  de un ligando de  $\text{NH}_3$  al radical  $\text{NH}_2$  atacante. La molécula de amoníaco así obtenida permanece unida al complejo mediante interacciones de puente de hidrógeno. El intermediario  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)]^+$  se alcanza sin barrera energética alguna; situándose  $79.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$ . Una vez que se produce el intermediario insertado, la migración de un átomo de  $\text{H}$  de un ligando de amoníaco al centro metálico propicia la formación del  $\text{H}_2$ . La altura de la barrera de energía asociada a este paso elemental es de aproximadamente  $22.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Los productos finales de

eliminación de  $\text{H}_2$  se encuentran  $69.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos. Un punto relevante a destacar es que la ruptura homolítica del enlace  $\text{N} - \text{H}$  de  $\text{NH}_3$  por el complejo  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  tiene lugar fácilmente. Asimismo, la formación de productos de eliminación de  $\text{H}_2$  se produce a lo largo de una trayectoria energética muy favorable. Por lo tanto, la reacción a lo largo del canal de baja multiplicidad parece exhibir algunas de las características informadas en la referencia [41] para la activación de  $\text{NH}_3$  por el complejo monopositivo de terpiridina bis-(fosfina) molibdeno (I) unido a amoníaco, ya que también evoluciona fácilmente a productos de eliminación de  $\text{H}_2$  a través de la escisión homolítica del enlace  $\text{N} - \text{H}$  del amoníaco. De acuerdo con los resultados que se desprenden de este estudio teórico, las trayectorias de baja energía para la activación de la molécula de  $\text{NH}_3$  aparecen solo después de formado el complejo de mayor coordinación  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ . Esto indica nuevamente la relevancia del papel que juegan las interacciones metal-ligando en este tipo de reacciones. El ambiente de coordinación rico en electrones proporcionado por los ligandos de  $\text{NH}_3$  parece inducir la escisión homolítica del enlace  $\text{N} - \text{H}$  de una molécula adicional de  $\text{NH}_3$ .

La energía de los puntos estacionarios calculados en la Figura 6.18 ponen de manifiesto que una vez formado el aducto heptacoordinado  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ , la reacción puede proceder a lo largo del canal cuadruplete del basal, evolucionando hacia la formación de los fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$ . El valor de la energía relativa para esta asíntota radicalaria es de tan sólo  $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los reactivos  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$  correspondientes. En consecuencia, podría esperarse que las especies radicales luego de ser generadas, se recombinen rápidamente en una etapa subsecuente. Esto da lugar al aducto  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ \cdots \text{NH}_2$ , que puede a su vez, superar una barrera de energía relativamente pequeña de alrededor de  $19.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  para convertirse en la estructura insertada  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+ \cdots \text{NH}_3$  con eliminación de un átomo de  $\text{H}$  vía el estado de transición  ${}^4\text{TS}_{12}$ . En esta etapa elemental de reacción ha tenido lugar el intercambio de un ligando de  $\text{NH}_3$  por uno de  $\text{NH}_2$ , con la consecuente expulsión de un átomo de  $\text{H}$  del centro metálico. El posterior apartamiento de la molécula de  $\text{NH}_3$ , retenida fuera de la esfera de coordinación del  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  mediante un enlace de hidrógeno, da la energía final de los productos  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+ + \text{H} + \text{NH}_3$ . Éste se sitúa a  $-0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo del nivel de reactivos  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$ . De esta forma, nuestro modelo apuntaría a que la especie heptacoordinada  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  de multiplicidad triplete es uno de los productos de la reacción. Además, los átomos de  $\text{H}$  liberados podrían combinarse fácilmente en el medio para generar  $\text{H}_2$  molecular, también como producto final.

Los fragmentos de radicales correspondientes al estado electrónico doblete difieren del cuadruplete solo en el espín del fragmento no metálico. Ambos estados electrónicos están degenerados (las pequeñas variaciones en los valores de energía calculados para estos límites asintóticos surgen debido al espacio activo limitado que se emplea para la expansión de las funciones multiconfiguracionales). Por lo tanto, la reacción de recombinación de radicales para generar las especies insertadas puede tener lugar a lo largo de canales que evolucionan desde ambos estados electrónicos.

A diferencia del caso cuadruplete, cuando la recombinación de radicales ocurre a lo largo del canal doblete, el radical entrante  $\text{NH}_2$  extrae un átomo de  $\text{H}$  de uno de los ligandos de  $\text{NH}_3$  del  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+$  (Figura 6.19). Esto forma una nueva molécula de  $\text{NH}_3$  no enlazada al metal. Tal molécula se encuentra retenida debido a su interacción de enlace de hidrógeno con la esfera de coordinación primaria. Por su parte, el ligando de  $\text{NH}_3$  que ha perdido el átomo de  $\text{H}$  queda ahora como un ligando de  $\text{NH}_2$ . Así pues, el efecto neto es la generación del intermediario  $\text{H}_3\text{N} \cdots [\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)]^+$ . Ocurre en éste una posterior migración intramolecular de un átomo de  $\text{H}$  (de uno de los ligandos

de  $\text{NH}_3$ ) hacia el centro metálico; procediendo el sistema hacia la formación del aducto  $\text{H}_2 \cdots \text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+ \cdots \text{NH}_3$  con eliminación de hidrógeno molecular. La trayectoria de reacción para la migración de H referida pasa por el estado de transición de alta coordinación  ${}^2\text{TS}_e$ . El proceso es favorable ya que implica una barrera de  $22.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  aproximadamente. Cuando ambas moléculas de hidrógeno y amoniaco son alejadas, obtenemos finalmente el complejo doblete  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$  como especie estable. El nivel de energía de los productos finales,  ${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+ + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ , que emergen de la recombinación radicalaria doblete, se localiza a  $80.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos de referencia  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$  en su estado fundamental.

La Tabla 6.4 presenta el análisis de población de Mulliken para las adiciones sucesivas de amoniaco al monocatión de Zr. También se incluyen las cargas parciales que se derivan del potencial electrostático para las mismas trayectorias de reacción.

**Tabla 6.4:** Cargas parciales de Mulliken (primeros valores) y cargas atómicas ESP derivadas del potencial electrostático (segundos valores), respectivamente, para la ruta de reacciones sucesivas  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 7$ ). Funciones de onda CASPT2.

$\text{Zr}^a$	$\text{N}^b$	$\text{H}_1^c$	$\text{H}_2^d$	$\text{H}_3^e$	$\Sigma^f$
${}^4\text{Zr}^+ + \text{NH}_3$ 1.00, 0.9952	-0.7114, -0.9025	0.2371, 0.3027	0.2371, 0.3021	0.2371, 0.3026	0.0001, 0.0049
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$ 1.0697, 0.8081	-0.8488, -0.9667	0.2432, 0.369	0.2677, 0.3944	0.2682, 0.3953	-0.0697, 0.192
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_2^+$ 1.1838, 0.4675	-0.8387, -0.6042	0.2582, 0.3001	0.233, 0.274	0.2585, 0.2973	-0.089, 0.8714
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_3^+$ 1.3055, 0.1752	-0.8405, -0.1703	0.2437, 0.1487	0.2518, 0.1769	0.251, 0.1777	-0.094, 0.333
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_4^+$ 1.4744, -0.1024	-0.8375, -0.4884	0.235, 0.2549	0.2382, 0.2477	0.2434, 0.2627	-0.1209, 0.2769
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_5^+$ 1.6045, -1.738	-0.8359, 0.8674	0.2362, -0.0832	0.2362, -0.1175	0.2369, -0.066	-0.1266, 0.6007
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_6^+$ 1.7261, 1.1769	-0.8345, -0.3082	0.2385, 0.092	0.2377, 0.1222	0.2374, 0.0443	-0.1209, -0.0497
${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$ 1.8753, 1.0604	-0.7809, 0.0753	0.2081, 0.0233	0.2085, -0.0285	0.2353, -0.0493	-0.129, 0.0208
$[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$ 2.0102, 2.1162	-0.486, -0.5647 <sup>g</sup>	0.2429, 0.2668 <sup>h</sup>	0.2431, 0.2621 <sup>i</sup>	-0.1817, -0.7409 <sup>j</sup>	0, -0.0358 <sup>k</sup>

<sup>a</sup> Zirconio central. <sup>b</sup> Nitrógeno del amoniaco entrante o recién enlazado al zirconio. <sup>c</sup> Primer hidrógeno enlazado al nitrógeno  $\text{N}^b$ . <sup>d</sup> Segundo hidrógeno enlazado al nitrógeno  $\text{N}^b$ . <sup>e</sup> Tercer hidrógeno enlazado al nitrógeno  $\text{N}^b$ . <sup>f</sup> Suma de cargas para los centros N,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_3$ . <sup>g</sup> Nitrógeno del que se extrae el hidrógeno (nitrógeno del  $\text{NH}_2$ ). <sup>h</sup> Primer hidrógeno enlazado a  $\text{N}^g$ . <sup>i</sup> Segundo hidrógeno enlazado a  $\text{N}^g$ . <sup>j</sup> Hidrógeno enlazado al zirconio. <sup>k</sup> Suma de cargas para los centros  $\text{N}^g$ ,  $\text{H}_1^h$  y  $\text{H}_2^i$ .

Las cargas parciales de Mulliken muestran que, durante cada reacción de adición sucesiva de  $\text{NH}_3$ , la carga electrónica fluye desde el zirconio hasta el ligante de amoniaco entrante o recién enlazado al centro metálico. Esta tendencia prevalece para las siete adiciones sucesivas; e incluso, también para la formación de las especies radicalarias, donde el zirconio dona carga electrónica al átomo de hidrógeno extraído tras el proceso  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$ . Así pues, de acuerdo con el análisis de Mulliken, el efecto que tienen los ligandos de  $\text{NH}_3$  al añadirse sobre el centro metálico es

retirar carga electrónica. Como resultado de esta reducción en la población de electrones en el zirconio, cuando la carga atómica del metal ha crecido en 0.8753 unidades luego de enlazar siete ligandos de amoníaco, el potencial del centro metálico para activar el enlace N – H es máximo. Tal y como lo hace manifiesto el valor relativo de energía de la asíntota de radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  que, como se dijo, es de tan sólo  $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  respecto a la referencia.

Por otra parte, la descripción obtenida sobre la base de las cargas atómicas derivadas del potencial electrostático es diferente a la ofrecida por el análisis de Mulliken. Aquí, la carga electrónica fluye desde los ligandos de amoníaco entrantes hacia el centro metálico durante las primeras cinco adiciones sucesivas. Sorpresivamente, en la sexta adición de amoníaco,  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_5^+ + \text{NH}_3 \rightarrow {}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_6^+$ , la carga electrónica fluye de regreso a los ligandos de amoníaco desde el centro metálico. El incremento en la carga atómica del zirconio es bastante abrupto. Éste sólo podría entenderse considerando que el centro de metal dona densidad electrónica a los seis ligandos enlazados por la inestabilidad que le confiere estar cargado parcialmente negativo. De hecho, obsérvese el incremento inesperado en la profundidad del pozo de energía potencial asociado a la sexta adición ( $53.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), respecto a la profundidad correspondiente para la adición anterior ( $47.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Durante la séptima y última adición de amoníaco, la carga negativa de los electrones se vuelve a transferir del ligante entrante al centro de zirconio. Finalmente, durante la extracción del átomo de hidrógeno para generar el radical  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+$ , la carga electrónica fluye del centro metálico de zirconio hacia el hidrógeno enlazado. Por tanto, según el análisis ESP, no está claro si la capacidad que tiene el centro metálico para activar el enlace N – H cuando se ha alcanzado la máxima coordinación, se deba a un cambio paulatino en su carga parcial al ir enlazando los ligandos sucesivamente.

Las trayectorias de reacción de baja energía mostradas hasta el momento, sugieren que los productos finales para las reacciones de  $\text{NH}_3$  con iones de  ${}^4\text{Zr}^+$  deben ser  $\text{H}_2$  y las estructuras insertadas  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  y  ${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$ . El resultado de esta descripción teórica parece contrastar con el informe experimental basado en determinaciones de espectrometría de masas en fase gas y a temperatura ambiente. Como fue mencionado anteriormente, la evidencia de tales detecciones apunta a que el producto principal para la interacción es el ión  $\text{ZrNH}^+$  de geometría lineal. Mismo que puede adicionar rápidamente 3 moléculas de amoníaco (correspondientes al número de orbitales d vacantes), con más adiciones que proceden más lentamente (presumiblemente a través de orbitales tipo p o uniones electrostáticas). Esto es, los productos secundarios de la reacción son, de acuerdo con Bohme *et al.* [52], los iones  $\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_j^+$  ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ). Sin embargo, como veremos a continuación, de acuerdo con nuestros mejores cálculos CASPT2 la obtención experimental del ión  $\text{ZrNH}^+$  sólo puede racionalizarse en términos de una proporción más alta de la esperada del estado excitado del catión  ${}^+ \text{Zr}({}^2\text{D})$  en la población inicial total de iones en las condiciones experimentales de trabajo.

En la Figura 6.16 se presentan las superficies de energía potencial para estados de espín cuadruplete y doblete que parten desde los reactivos separados  $\text{Zr}^+ + \text{NH}_3$  y conducen a los productos  $\text{ZrNH}^+({}^4\Sigma/{}^2\Sigma) + \text{H}_2$  a nivel de teoría CASSCF/CASPT2/TZVP. No debe entenderse que los distintos puntos estacionarios que están ubicados en la misma columna se encuentran conectadas por excitación vertical. Como se muestra en la Tabla C.1 de parámetros geométricos del anexo C, las geometrías optimizadas de los puntos estacionarios de esta figura exhiben diferencias significativas.

En ambas superficies el primer paso de la interacción  ${}^+ \text{Zr} + \text{NH}_3$  implica la reacción de formación del complejo ión-dipolo  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$ . Al estar desprovisto de barrera energética, se espera que este proceso suceda aproximadamente a la velocidad colisional del gas.

Posteriormente, la migración de un átomo de hidrógeno desde el nitrógeno al metal vía

el estado de transición  $\text{TS}_{\text{ad-ox}}$ , conduce al intermediario  $\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$ . Esto es, el catión  $\text{Zr}^+$  añade oxidativamente al  $\text{NH}_3$ . En la superficie cuadruplete, el estado de transición se encuentra ligeramente por debajo de la energía de los reactivos  $\text{Zr}^+(\text{F}) + \text{NH}_3$ . La altura de la barrera asociada para la vía cuadruplete tiene un valor elevado de  $63.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . En tanto que para el canal doblete, la barrera correspondiente es de tan sólo  $23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Las curvas exhiben un cruce prohibido por espín. El acoplamiento espín-órbita CASPT2 evaluado en el punto de cruce de mínima energía es  $H_{\text{SOC}} = 41.8 \text{ cm}^{-1}$ . Por consiguiente, no se espera que el cambio de espín electrónico ocurra aquí en virtud de la baja probabilidad de transición entre superficies. Según la descripción que se desprende de los cálculos, la adición oxidativa a través del canal cuadruplete estaría imposibilitada puesto que la energía de activación para pasar por el  ${}^4\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  excede la energía térmica del ambiente de reacción.

Por otra parte, a pesar de ser un estado excitado, los reactivos que comienzan con el  $\text{Zr}^+$  en su estado  ${}^2\text{D}$  podrían estar desempeñando un papel importante en la interacción. La principal diferencia entre los estados  ${}^4\text{F}$  y  ${}^2\text{D}$  de  $\text{Zr}^+$  es el esquema de ocupación electrónica [ $4d^2(\alpha, \alpha)5s(\alpha)$  para  ${}^4\text{F}$  y  $4d^2(\alpha, \beta)5s(\alpha)$  para  ${}^2\text{D}$ ] y la energía relativa ( ${}^2\text{D}$  se encuentra  $14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de  ${}^4\text{F}$ ). Se espera por tanto, que la población inicial de cationes excitados sea mucho más baja en relación con la del estado fundamental en esas condiciones de reacción, tal y como ha sido señalado por Cheng *et al.* [66].

Como puede observarse en la Figura 6.16, ambos estados de espín  ${}^4\text{F}$  y  ${}^2\text{D}$  de reactivos evolucionan suavemente hacia el complejo  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$ . Tras lo cual, únicamente el complejo de bajo espín  ${}^2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$  puede superar la barrera de adición oxidativa a través del  ${}^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$ ; por tratarse de una barrera energética relativamente pequeña. Aunque queda claro que la reactividad a través de esta vía estaría, en principio, limitada en estas condiciones experimentales debido a la baja población de monocaciones doblete esperada.

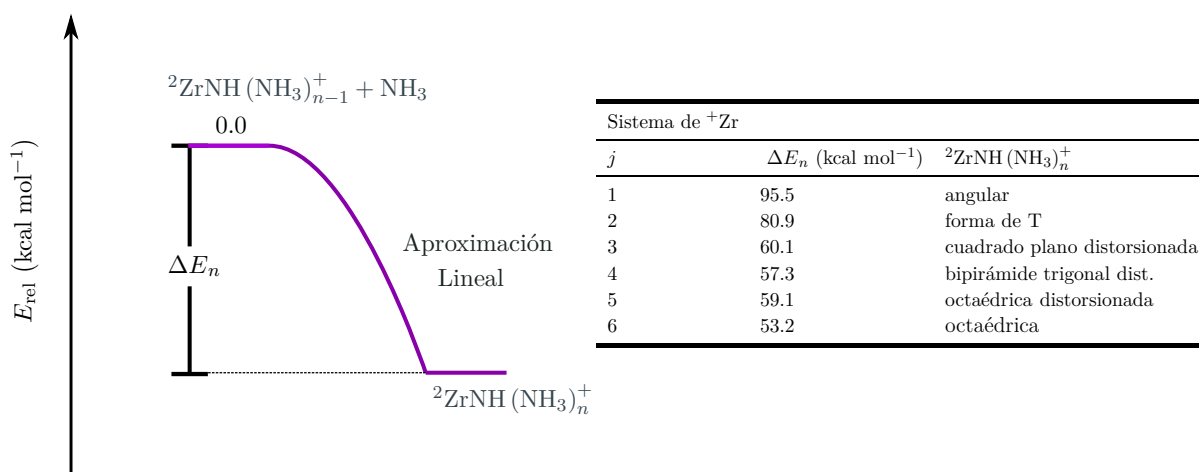
Así pues, la especie de bajo espín  ${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$  se convierte en el intermediario reactivo  ${}^2\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$  por medio de una transferencia de H. La energía de  ${}^2\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$  es apreciablemente más estable que el complejo  ${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$  ( $22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Por el contrario, en la superficie cuadruplete del basal encontramos que la especie  ${}^4\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$  es  $43.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estable que el complejo  ${}^4\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$  correspondiente.

Se encuentran canales para la migración de un segundo átomo de hidrógeno del nitrógeno al metal para ambos estados. Así por ejemplo, para la ruta activa doblete, esta segunda transferencia de H involucra al estado de transición  ${}^2\text{TS}_{\text{e}_1}$ . Este último se halla a una energía relativa de  $27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de la estructura  ${}^2\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$ . El paso del sistema doblete a través de este estado de transición conduce al intermediario final, el complejo ión-molécula  ${}^2(\text{H}_2) \cdots \text{Zr}^+ - \text{NH}$ . Este complejo está enlazado por una energía de  $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A partir de este intermediario, la pérdida de  $\text{H}_2$  procede sin estado de transición hacia los productos informados experimentalmente, el ión  $\text{Zr}^+ - \text{NH}$  de bajo espín (referido como el principal) y la molécula de  $\text{H}_2$ .

De acuerdo con nuestros cálculos, la transformación  $\text{Zr}^+(\text{D}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Zr}^+ - \text{NH}(\Sigma) + \text{H}_2$ , que explicaría la aparición de  $\text{Zr}^+ - \text{NH}$  en la distribución de productos, sólo es factible en la medida que el diseño experimental ICP/SIFT del espectrómetro favorezca:

- (i) El crecimiento poblacional inicial de los cationes excitados de  $\text{Zr}^+(\text{D})$  (como consecuencia de una ineficiente relajación electrónica);
- (ii) y los factores dinámicos necesarios para el paso rápido de  ${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$  a través del  ${}^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  sobre el evento bimolecular de reacción  ${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightarrow {}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)_2^+$ . Ya que este último proceso de formación del aducto dicoordinado se encuentra favorecido energéticamente.

Luego de ser generada, la especie  $\text{Zr}^+ - \text{NH}(^2\Sigma) + \text{H}_2$  quedaría susceptible de interactuar con nuevas moléculas de agua del medio; adicionando secuencialmente un máximo de 6 moléculas de  $\text{NH}_3$ . Tal y como muestra el diagrama esquemático de la Figura 6.20. Las curvas de energía potencial allí presentadas para la aproximación lineal  ${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  que emergen del estado excitado doblete están desprovistas de barrera energética. Para las dos primeras adiciones, se localizaron pozos de energía potencial muy profundos (95.5 y 80.9  $\text{kcal mol}^{-1}$  para  $n = 1, 2$ , respectivamente). Sugiriendo que la coordinación de estas moléculas es muy rápida. Resultado que es consistente con los dos únicos orbitales  $d$  vacantes del  $\text{Zr}^+$  que dispone para formar enlaces covalentes coordinados. Las adiciones restantes proceden más lentamente como resultado de pozos de energía potencial menos profundos (60.1, 57.3, 59.1 y 53.2  $\text{kcal mol}^{-1}$  para  $n = 3-6$ , respectivamente). Las tercera, cuarta y quinta adiciones tienen lugar a través de orbitales tipo  $p$ . La sexta adición es debida a una unión electrostática. Estas reacciones de adición se detienen tras la formación del aducto superior heptacoordinado  ${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_6^+$ , pues éste no posee la capacidad de enlazar nuevas moléculas de amoníaco. Esta descripción es compatible con la evidencia presentada en experimentos de espectrometría de masas en fase gas para esta interacción.



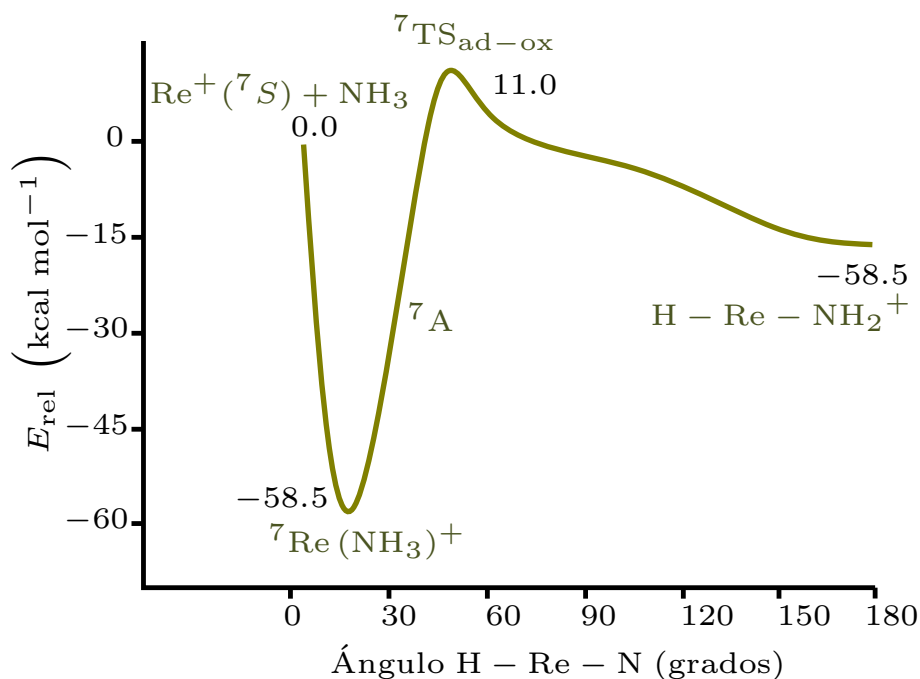
**Figura 6.20:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  ${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$ .

## 6.2.2 Reacciones de moléculas de $\text{NH}_3$ con monocaciones de $\text{Re}^+$

### Superficies de energía potencial para las reacciones $\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$

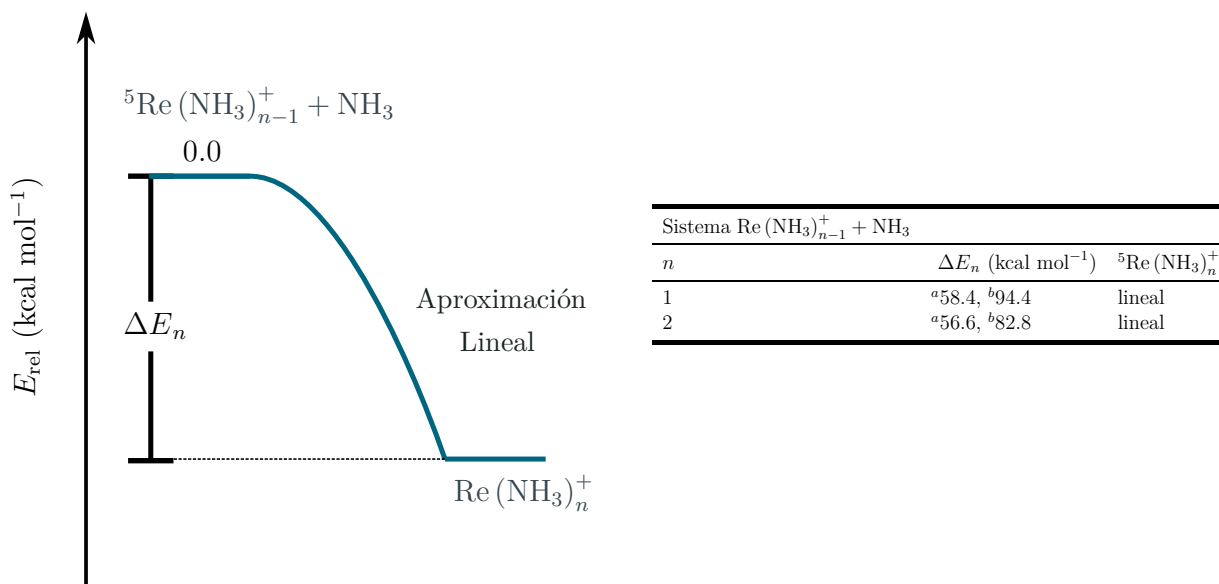
La curva de energía potencial para la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  al  $\text{Re}^+$  a través del canal que emerge del estado fundamental septuplete de los reactivos se muestra en la Figura 6.21. Este gráfico exhibe un pozo de potencial profundo situado a  $-58.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  que corresponde al aducto  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$ . Este aducto está separado del complejo insertado  $\text{H} - \text{Re} - \text{NH}_2^+$  por una barrera energética de altura considerable ( $69.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Por tanto, el ion metálico aislado no es capaz de activar la molécula de  $\text{NH}_3$  y la reacción debería detenerse cuando el aducto  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  es formado.

La superficie de energía potencial para la adición oxidativa  $\text{Re}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H} - \text{Re} - \text{NH}_2^+$  a través del canal que emerge del estado excitado más bajo quintuplete no fue investigada porque este último se encuentra a  $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de la referencia del basal.



**Figura 6.21:** Perfil de energía CASSCF/CASPT2 para la adición oxidativa septuplete de  $\text{NH}_3$  al ion  $\text{Re}^+$ .

En la tabla de la Figura 6.22 se proporcionan los valores para la energía relativa de los aductos  $\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+$  obtenidos por medio de las reacciones de adición sucesiva  $\text{Re}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 2$ ) a través de los canales que emergen de los estados electrónicos septuplete basal y el primer estado excitado quintuplete de reactivos.

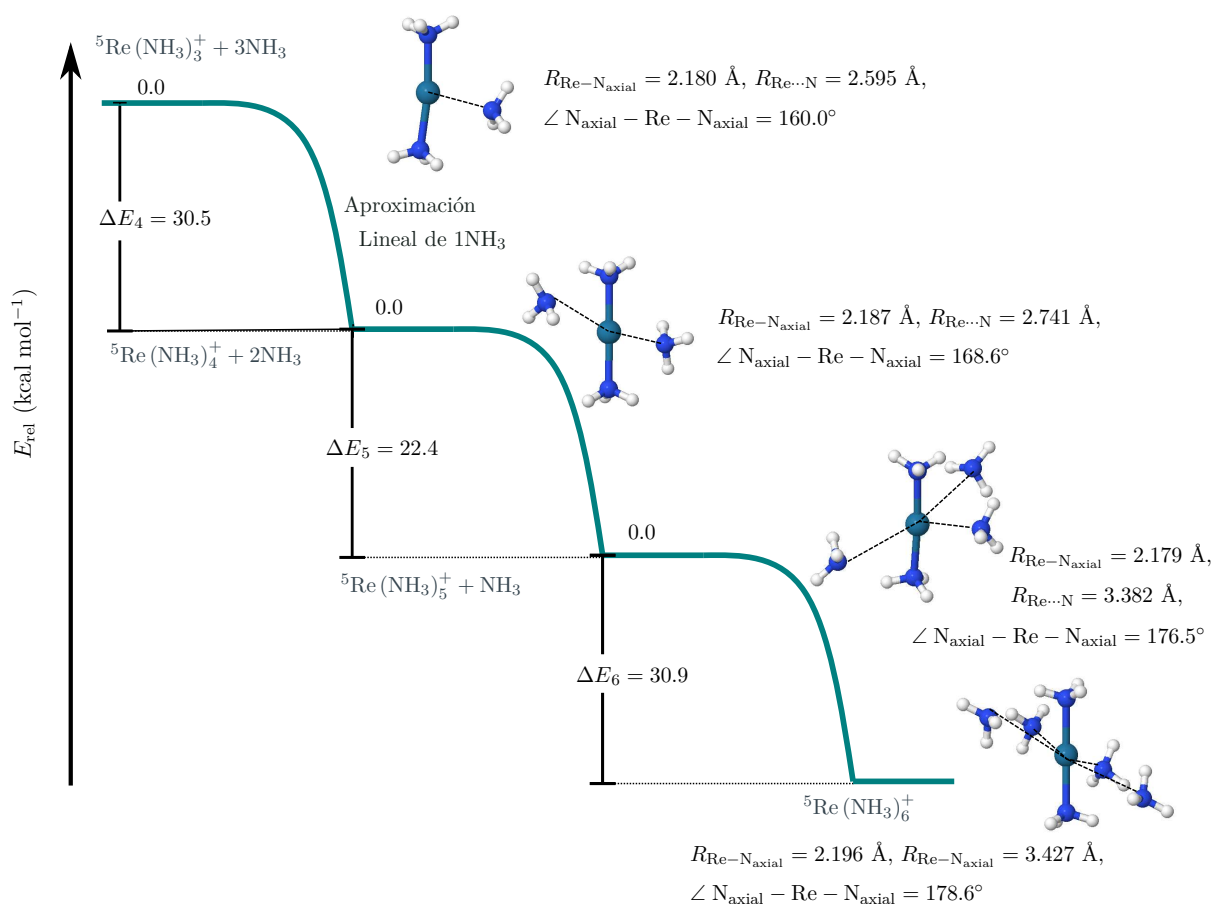


**Figura 6.22:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1, 2, 3$ ). <sup>a</sup> Estado septuplete. <sup>b</sup> Estado quintuplete

Para ambos canales de multiplicidad, la coordinación más alta se alcanza cuando el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  es generado. Si bien se detectaron pozos de energía potencial para las

interacciones del complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  con moléculas adicionales de  $\text{NH}_3$ , esos mínimos de energía no corresponden a complejos de coordinación superiores sino a estructuras que surgen de atracciones electrostáticas entre los fragmentos (ver Figura 6.23).

De acuerdo con los datos de la tabla presentada en la Figura 6.22, el producto más estable corresponde al estado electrónico quintuplete del complejo lineal  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ . De hecho, las curvas de energía potencial de los reactivos  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$  para los estados electrónicos septuplete y quintuplete se cruzan. El pozo de potencial de este complejo se ubica  $82.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$ . A diferencia del complejo de coordinación más alto  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  discutido en la sección anterior, el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  no puede reaccionar con una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional para formar especies radicales.



**Figura 6.23:** Energética de la formación sucesiva de  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_{3+j}$  ( $j = 1, 2, 3$ ). El diagrama esquemático sugiere que únicamente el complejo dicoordinado  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_2$  es un aducto de coordinación de estabilidad apreciable además del  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)$ .

Como se ve en la Tabla 6.5, los fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_2$ , obtenidos vía abstracción de H por el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ , se encuentran alrededor de  $50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los reactivos  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$ . En consecuencia, resulta improbable que puedan obtenerse estructuras insertadas mediante la formación y recombinación de radicales; puesto que la ruptura homolítica del enlace N – H no es un proceso asequible energéticamente.



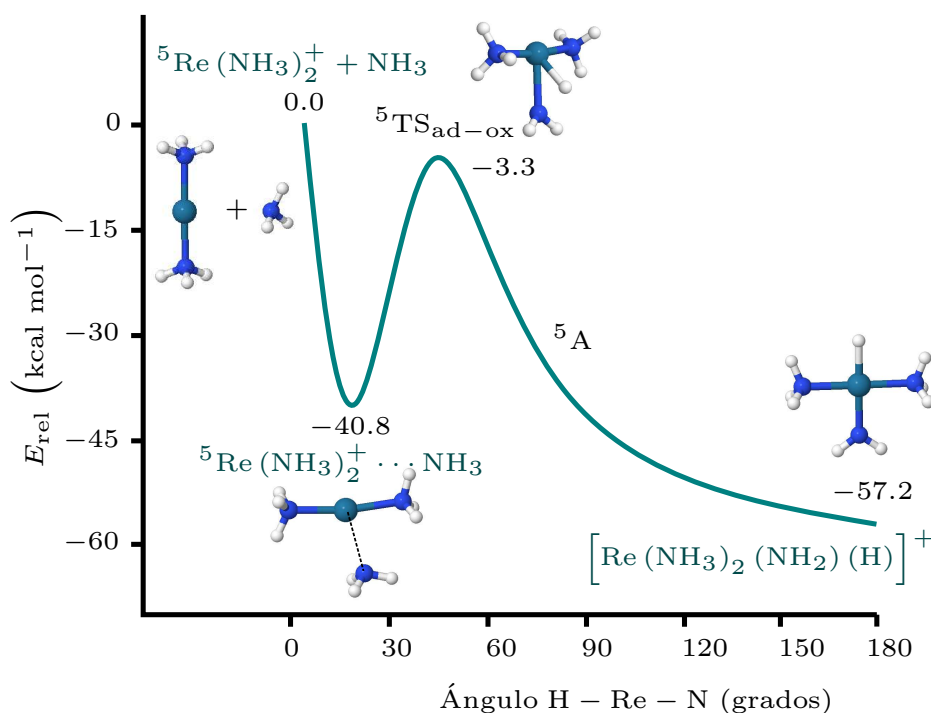
**Tabla 6.5:** Energías relativas CASSCF/CASPT2 para las especies radicales producidas por abstracción de hidrógeno en las reacciones de amoníaco con cationes aislados y los complejos que exhiben la mayor coordinación de  $\text{NH}_3$ . Para cada reacción, las configuraciones electrónicas de las asíntotas de radicales varían únicamente en el espín del fragmento no metálico  $\text{NH}_2$ .

Reacción de abstracción de H	$\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$
$\text{Zr}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ZrH}^+ + \text{NH}_2$	45.4, 45.4 <sup>a</sup>
$\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$	0.80, 0.72 <sup>a</sup>
$\text{Re}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ReH}^+ + \text{NH}_2$	41.8, 41.8 <sup>b</sup>
$\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_2$	50.6, 50.5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Estados electrónicos cuadruplete y doblete de espín. <sup>b</sup>Estados electrónicos septuplete y quintuplete.

<sup>c</sup>Estados electrónicos quintuplete y triplete.

La adición oxidativa del  $\text{NH}_3$  al complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  tampoco parece un canal plausible para obtener especies insertadas. A este respecto, la Figura 6.24 muestra que el acercamiento de los fragmentos  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$  conduce a la formación de una especie no coordinada  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ \cdots \text{NH}_3$  que surge de la atracción electrostática entre los fragmentos (ésta se encuentra  $40.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos).



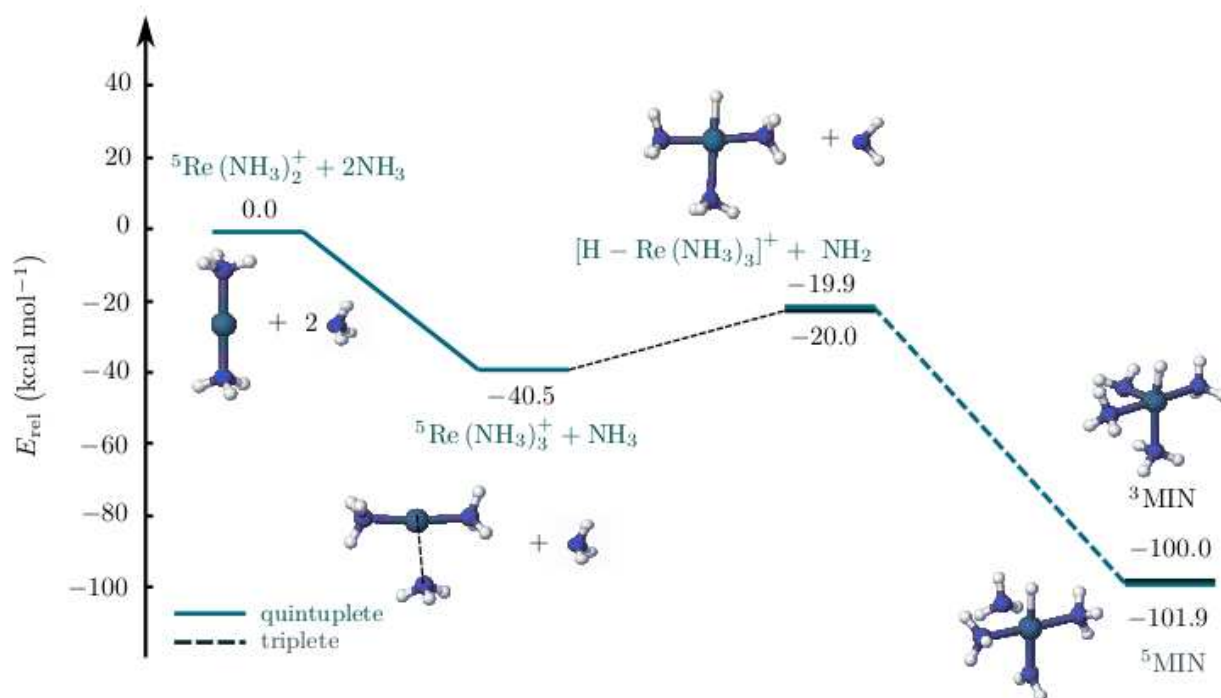
**Figura 6.24:** Perfil de energía CASSCF/CASPT2 para la adición oxidativa quintuplete de  $\text{NH}_3$  al complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Una vez que se produce la especie no coordinada  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ \cdots \text{NH}_3$ , se debe superar una barrera de energía considerable de alrededor de  $37.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  para alcanzar el complejo

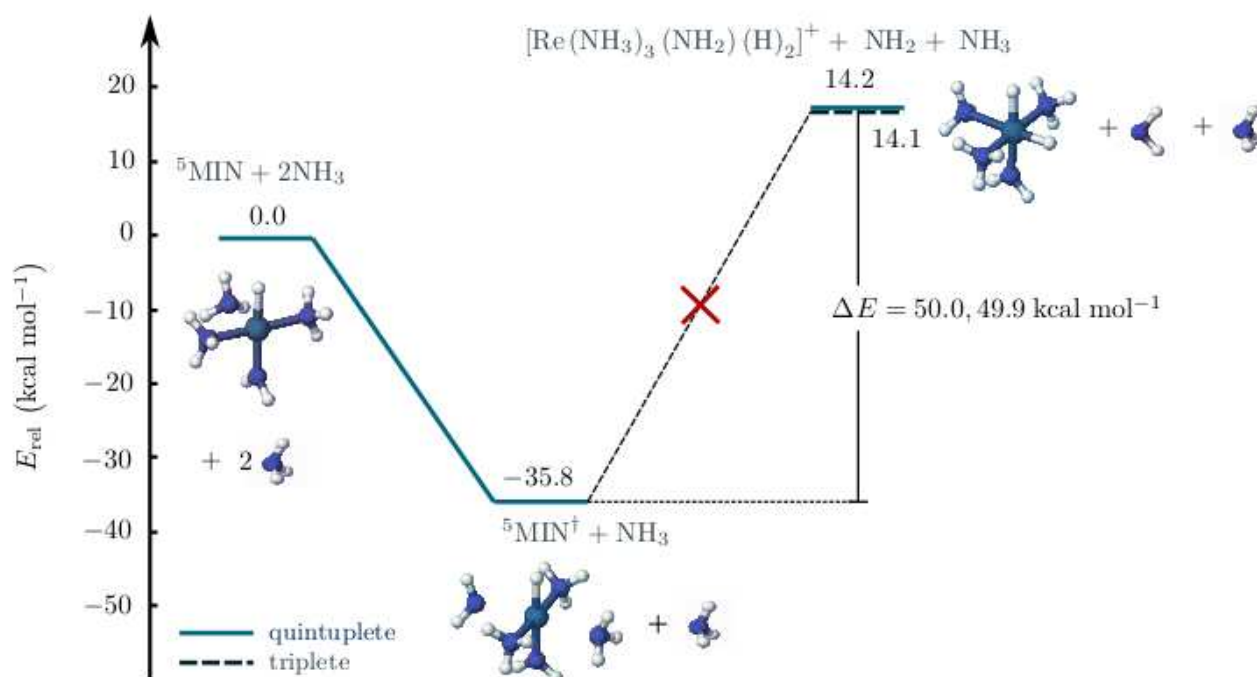
insertado  $[\text{Re}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)(\text{H})]^+$ . Así pues, de acuerdo con estos cálculos, la reacción de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Re}^+$  debe detenerse cuando se produce el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ , sin formación de especies metálicas insertadas. Esta imagen es consistente con la evidencia experimental disponible reportada en la referencia [148] para esta interacción, ya que solo se detectó el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  por espectrometría de masas<sup>¶</sup>.

Exceptuando el  $\text{Re}^+$ , las reacciones de  $\text{NH}_3$  con cationes metálicos de la tercera serie de transición proceden a la formación de productos de eliminación de  $\text{H}_2$  [148]. Todas estas reacciones generan, interesantemente, aductos de alta coordinación  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  (que varían entre cuatro y seis ligandos de  $\text{NH}_3$ ). En la sección anterior, se estudió y discutió la interacción de  $\text{Os}^+$  con moléculas de  $\text{NH}_3$ . El patrón de reactividad seguido por esa interacción es similar al antes expuesto para la reacción de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Zr}^+$ . Esto es, las moléculas de amoníaco se añaden secuencialmente al  $\text{Os}^+$  hasta que se alcanza el complejo de coordinación máxima  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$ . Este complejo extrae fácilmente un átomo de H de una molécula de  $\text{NH}_3$  para producir las especies de radicales  $[\text{H} - \text{Os}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{NH}_2$ , a través de las cuales el intermediario insertado  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)(\text{H})^+$  y los productos de eliminación de  $\text{H}_2$  pueden ser alcanzados. A pesar de que el renio y el osmio se encuentran localizados en la tabla periódica uno al lado del otro, el primero muestra un patrón de reactividad muy diferente; ya que para la reacción  $\text{Re}^+ + \text{NH}_3$  solo se observa el aducto monocoordinado  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$ . Con el propósito de conocer mejor el efecto de los ligandos en este tipo de reacciones, se exploró la interacción de  $\text{NH}_3$  con la estructura  $\text{Re}(\text{NH}_3)_3^+$ . Como se mencionó anteriormente, el complejo  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  presenta la máxima coordinación hallada para la adición secuencial de moléculas de  $\text{NH}_3$  al ion metálico. De este modo, en la estructura  $\text{Re}(\text{NH}_3)_3^+$  una de las moléculas de amoníaco no se encuentra coordinada al centro metálico, sino unida a él a través de interacciones electrostáticas. Para esta reacción hipotética (Figura 6.25), los fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{NH}_2$  producidos por abstracción de un átomo de hidrógeno estarían solo  $18.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los reactivos. Por tanto, la recombinación radicalaria podría evolucionar a especies insertadas a través de una trayectoria de reacción muy favorecida como la que se discutió previamente para el caso de  $\text{Zr}^+$ . De hecho, de acuerdo con los resultados obtenidos para la interacción  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{NH}_2$  (Figuras 6.26–6.29), esa reacción terminaría cuando se alcanzaran los productos  $\text{Re}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)_2^+ + \text{H}_2$  (de manera similar a la reacción correspondiente con  $\text{Os}^+$ ). Incluso cuando estos productos no se detectan experimentalmente, el análisis de esta hipotética reacción destaca el importante papel que juegan los ligandos en este tipo de interacciones. De hecho, en el caso particular de las interacciones  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$ , el efecto de los ligandos de  $\text{NH}_3$  sobre el potencial de los iones metálicos para activar el  $\text{NH}_3$  se refleja en los valores calculados para las energías relativas de las especies radicales obtenidas por abstracción de H. Los valores de la energía relativa asociados a los fragmentos de radicales para las interacciones de  $\text{NH}_3$  con los iones aislados  $\text{Zr}^+$  y  $\text{Re}^+$  (Tabla 6.5) son, en efecto, demasiado altos ( $45.4$  y  $41.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente). Para ninguna de estas interacciones se esperaría por tanto la formación de especies insertadas a través de un mecanismo que implique la escisión homolítica del enlace N – H del amoníaco. Sin embargo, los reactivos  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$  y sus correspondientes fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  están prácticamente degenerados. Para la reacción con  $\text{Re}^+$ , la energía relativa entre las especies radicales  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_7]^+ + \text{NH}_2$  y los reactivos  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$  es de alrededor de  $50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Esto evita que la reacción  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$  pueda evolucionar a la formación de especies insertadas vía la formación y recombinación de esas especies radicales.

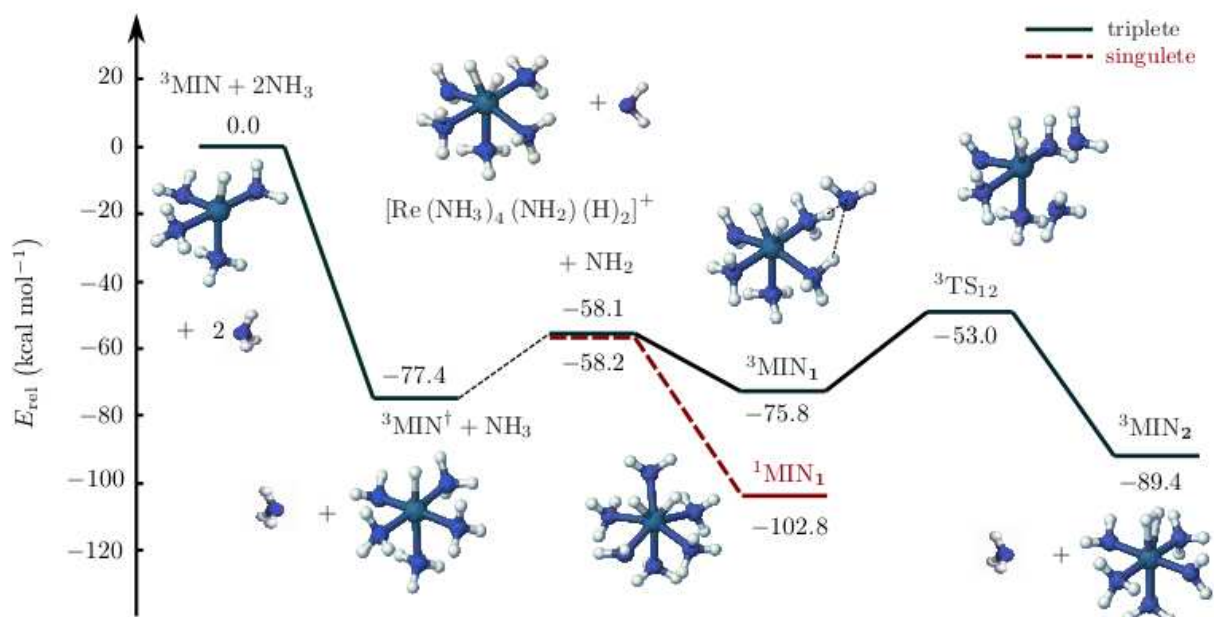
<sup>¶</sup>los datos de baja resolución no permitieron ajustes cinéticos confiables a complejos de coordinación superiores.



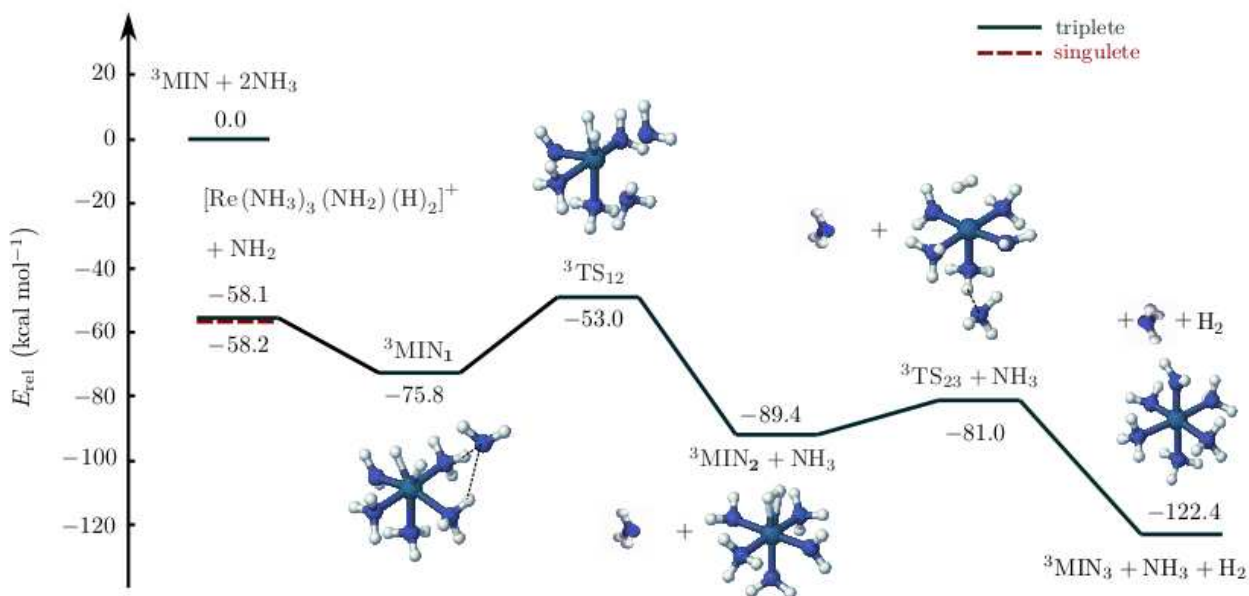
**Figura 6.25:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Re}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{NH}_2$  para los estados electrónicos quintuplete (en verde) y triplete (en negro).



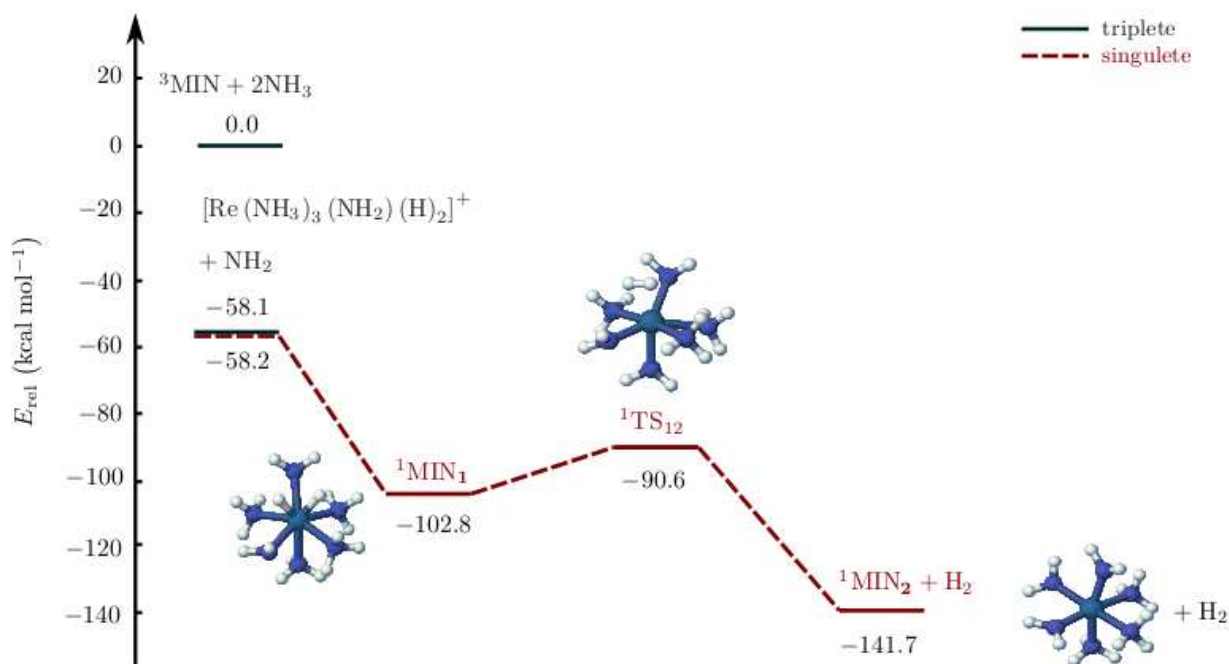
**Figura 6.26:** Perfil de energía CASPT2/TZVP que muestra la estabilidad relativa de las especies radicalarias  $[\text{Re}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})_2]^+ + \text{NH}_2$  en relación con sus respectivos reactivos de origen.



**Figura 6.27:** Perfiles de energía CASPT2/TZVP para la reacción recombinatoria de radicales  $[\text{Re}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)(\text{H})_2]^+ + \text{NH}_2$  a través de los canales triplete (en negro) y singlete (en rojo).



**Figura 6.28:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la trayectoria de reacción triplete  ${}^3\text{MIN} + 2\text{NH}_3$  que conduce a la eliminación de  $\text{H}_2$ .



**Figura 6.29:** Niveles de energía CASPT2/Def2-TZVP para la trayectoria de reacción  ${}^3\text{MIN} + 2\text{NH}_3$  que evoluciona a la eliminación de  $\text{H}_2$  a través de un canal singulete.

El efecto de las interacciones metal-ligando sobre el potencial del centro metálico hacia la activación del  $\text{NH}_3$  se refleja en los valores calculados para la energía de los fragmentos de radicales obtenidos por abstracción de hidrógeno. En este sentido, la energía relativa de esas asíntotas radicales puede aportar información valiosa sobre los patrones de reactividad que siguen este tipo de interacciones.

La Figura 6.23 muestra que únicamente son los dos primeros complejos,  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  y  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  los que tienen una estabilidad suficientemente apreciable como para generarse en el medio de reacción. Si bien la aproximación lineal del complejo dicoordinado  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  con una molécula  $\text{NH}_3$  evoluciona a un aducto  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_3^+$  que se encuentra a  $40.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de la referencia de energía, no se espera que este último exista como una entidad independiente en el ambiente de reacción. Esto se debe a que su vida media será extremadamente corta como consecuencia de que, tras el instante de su generación, la unión electrostática inmediata de una cuarta molécula de  $\text{NH}_3$  al centro metálico de  $\text{Re}^+$  será inevitable; como lo revela el hecho de que el pozo de energía  $\Delta E_4 = 30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  tenga una profundidad similar al  $\Delta E_3$ .

Más aún, en virtud de que las distancias de enlace  $R_{\text{Re}-\text{N}_{\text{axial}}}$ , asociadas con los dos ligandos de amoníaco que fueron enlazados primero de manera covalente, no se modifican sustancialmente al añadir nuevas moléculas de amoníaco al centro metálico, y de que el ángulo  $\angle \text{N}_{\text{axial}} - \text{Re} - \text{N}_{\text{axial}}$  tiende a aproximarse cada vez más a un valor de  $180.0^\circ$  (sugiriendo que la linealidad de la especie dicoordinada  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  se recupera), puede inferirse que a partir de la tercer molécula de amoníaco adicionada, únicamente habrán interacciones de tipo electrostáticas entre los pares electrónicos libres localizados en los átomos de nitrógeno y la carga positiva del centro metálico. De este modo, de acuerdo con la imagen que ofrecen estos procesos sucesivos de aproximación lineal calculados teóricamente en la presente investigación, el  $\text{Re}^+$  sería capaz de coordinar covalentemente a lo más dos ligandos de amoníaco para formar los complejos  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  y  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ ,

inferencia que está completamente de acuerdo con las determinaciones experimentales realizadas por Blagojevic *et al.* [52] para reacciones de monocaciones de  $\text{Re}^+$  con moléculas de  $\text{NH}_3$  en donde no se informa la liberación de hidrógeno molecular.

La consideración del compuesto tricoordinado  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_3$  como una especie de estabilidad significativa, nos puede conducir a conclusiones erróneas. En particular, podría sugerir que las reacciones de moléculas de  $\text{NH}_3$  con monocaciones de  $\text{Re}^+$  sí podrían liberar moléculas de  $\text{H}_2$  en dichas condiciones de reacción (Figuras 6.25–6.29).

La razón por la cual no se forman aductos de coordinación superior a dos en las reacciones de moléculas de  $\text{NH}_3$  con monocaciones de  $\text{Re}^+$  podría estar asociada que en el átomo Re cinco orbitales  $d$  están semiocupados con electrones del mismo espín y, por tanto, el sistema se muestra reacio a aceptar pares de electrones.

El análisis de población de Mulliken para las adiciones sucesivas de amoniaco al monocatión de Re, así como las cargas parciales que se derivan del potencial electrostático son recopilados en la Tabla 6.6.

**Tabla 6.6:** Cargas parciales de Mulliken y cargas atómicas derivadas del potencial electrostático (ESP), respectivamente, para la ruta de reacciones sucesivas  $\text{Re}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ). Funciones de onda CASPT2.

$\text{Re}^a$	$\text{N}^b$	$\text{H}_1^c$	$\text{H}_2^d$	$\text{H}_3^e$	$\Sigma^f$
${}^7\text{Re}^+ + \text{NH}_3$ 1.00, 0.9950	-0.7456, -0.9512	0.2413, 0.3114	0.2633, 0.3344	0.2410, 0.3104	0.00, 0.005
${}^5\text{Re}^+ + \text{NH}_3$ 1.00, 0.9950	-0.7238, -0.9076	0.2363, 0.3004	0.2364, 0.3005	0.2509, 0.3117	0.00, 0.005
${}^7\text{Re}(\text{NH}_3)^+$ 1.0432, 0.554	-0.7996, 0.3316	0.2441, 0.0355	0.2684, 0.0434	0.2439, 0.0355	-0.0432, 0.446
${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)^+$ 1.047, 0.8737	-0.8248, -1.372	0.2764, 0.489	0.2509, 0.5218	0.2504, 0.4875	-0.0471, 0.1263
${}^7\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ 1.1207, 0.1733	-0.839, 0.1168	0.262, 0.1067	0.2609, 0.1066	0.2556, 0.0733	-0.0605, 0.4034
${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ 1.1451, 0.3983	-0.8784, -0.8344	0.2686, 0.3775	0.2687, 0.3778	0.2687, 0.3777	-0.0724, 0.2986
${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_3^+$ 1.2653, 0.1403	-0.8188, -0.4253	0.2451, 0.2373	0.2453, 0.2305	0.2453, 0.23	-0.0831, 0.2725
${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_4^+$ 1.4517, 0.195	-0.8153, -0.3884	0.2348, 0.2083	0.2368, 0.209	0.2385, 0.2047	-0.1052, 0.2336
${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_5^+$ 1.5429, -0.1049	-0.8189, -0.1733	0.2384, 0.1452	0.2372, 0.1508	0.243, 0.1709	-0.1003, 0.2936
${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_6^+$ 1.7293, 0.0728	-0.8098, -0.2989	0.2339, 0.1728	0.2295, 0.1698	0.2286, 0.1735	-0.1178, 0.2172

<sup>a</sup> Renio central. <sup>b</sup> Nitrógeno del amoniaco entrante o recién enlazado al renio. <sup>c</sup> Primer hidrógeno enlazado al nitrógeno  $\text{N}^b$ . <sup>d</sup> Segundo hidrógeno enlazado al nitrógeno  $\text{N}^b$ . <sup>e</sup> Tercer hidrógeno enlazado al nitrógeno  $\text{N}^b$ . <sup>f</sup> Suma de cargas para los centros N,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_3$ .

Al igual que en el caso del  $\text{Zr}^+$ , las cargas de Mulliken muestran que la carga electrónica fluye desde el renio hasta el ligante entrante durante cada reacción de adición secuencial de  $\text{NH}_3$ . Este comportamiento se verifica para todas las adiciones; a saber, para las dos

primeras que forman complejos covalentes, y para las cuatro subsiguientes que originan aductos electrostáticos de cierta estabilidad. Nuevamente, bajo la descripción que entrega el análisis de Mulliken, se puede inferir que el efecto que tienen los ligandos de  $\text{NH}_3$  al ser agregados al centro metálico es retirar carga electrónica. Sin embargo, el centro metálico de renio no alcanzaría un potencial significativo para activar el enlace  $\text{N} - \text{H}$  debido a su incapacidad de alcanzar una situación de elevada coordinación covalente que induzca una carga atómica alta centrada en el metal. Recordemos que tal es la situación que sí puede alcanzarse en las reacciones  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$  dentro de un análisis de población de Mulliken; donde la formación de especies radicales es bastante asequible cuando el catión ha logrado coordinar siete ligandos de amoníaco.

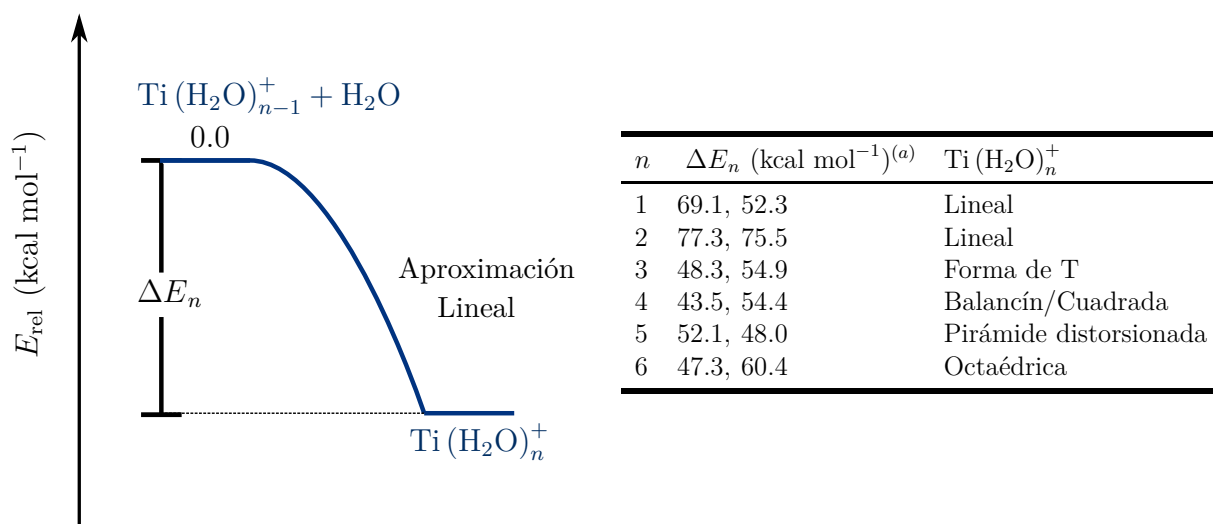
Por su parte, el análisis de las cargas parciales ESP sugiere que la transferencia de carga electrónica tiene lugar desde los ligandos entrantes hacia el renio durante las tres primeras adiciones sucesivas. Esto es cierto para ambos canales de reacción, de multiplicidad septuplete y quintuplete. Aunque recordemos que, debido al cruce entre sistemas, el quintuplete es el único canal activo luego de la segunda adición. En la cuarta adición de amoníaco que forma el complejo quintuplete  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_4^+$ , la carga electrónica fluye de regreso al ligante de  $\text{NH}_3$  enlazante. Seguido de un comportamiento oscilante de transferencia de carga electrónica observado para las dos adiciones restantes. En consecuencia, de acuerdo con el análisis ESP, la incapacidad que tiene el centro de renio para activar el enlace  $\text{N} - \text{H}$  estaría vinculada presumiblemente, con una pobre transferencia de densidad electrónica hacia el metal. Pues éste únicamente enlaza covalentemente dos ligantes. Recordemos que, aunque los radicales son energéticamente asequibles una vez lograda la tercera adición de amoníaco (adición que aumenta la población electrónica del metal), el complejo  ${}^5\text{Re}(\text{NH}_3)_3^+$  no posee una vida media apreciable que le permita formar radicales.

Puesto que el análisis ESP y de Mulliken se contraponen en la descripción de la transferencia de carga electrónica para las reacciones de adición de moléculas de amoníaco al monocatión de renio, es necesario la inclusión de otro procedimiento para obtener las cargas atómicas que incluya más refinamiento.

## 6.3 Parte 2. Estudio teórico de las interacciones de $\text{H}_2\text{O}$ con los complejos de metales de transición $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ )

### 6.3.1 Reacciones de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ con monocaciones de $\text{Ti}^+$

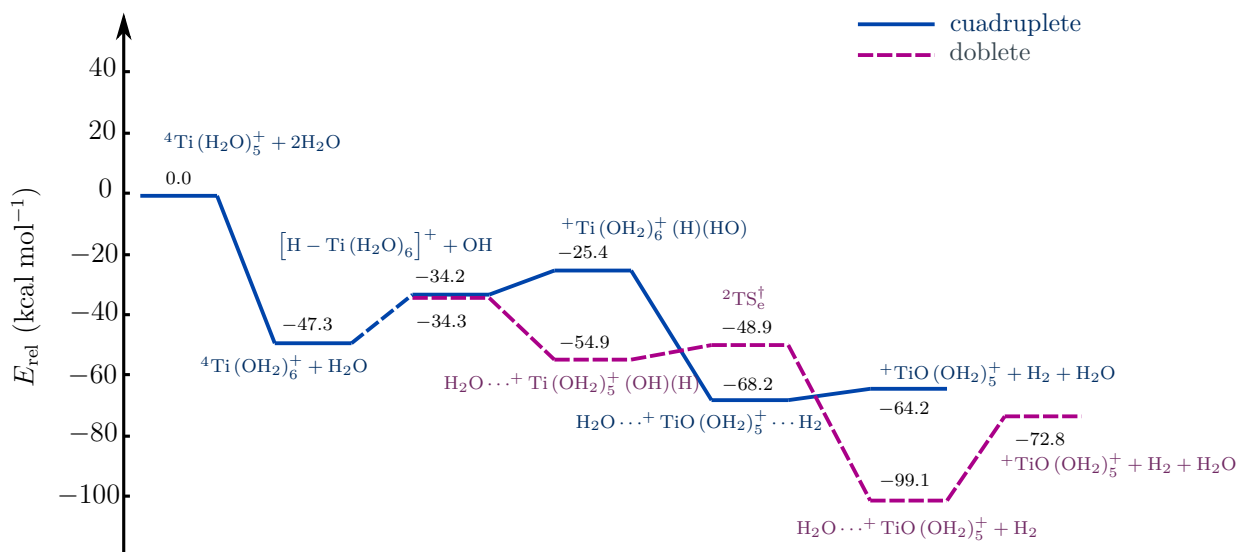
La Figura 6.30 muestra un diagrama esquemático que resume los aspectos más relevantes de las curvas de energía potencial para la aproximación lineal de los reactivos  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) que emergen del estado electrónico fundamental cuadruplete. Todas las curvas calculadas están desprovistas de barrera energética. Se recopilan los valores de energía electrónica relativa con respecto a los reactivos y geometrías de los puntos estacionarios detectados para estas interacciones lineales. Valores para el primer estado excitado doblete,  $\text{Ti}^+({}^2\text{F}) + \text{H}_2\text{O}$ , también son incluidos en esta figura. Asimismo, la Tabla C.1 del anexo C presenta los parámetros geométricos optimizados de cada punto estacionario.



**Figura 6.30:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  $\text{Ti}(\text{OH}_2)_{n-1}^+ + \text{OH}_2$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) para estados cuadruplete y doblete de espín. <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados cuadruplete y doblete, respectivamente.

Para cada perfil energético se localizó un pozo de energía potencial profundo que surge de la coordinación de una molécula de agua al centro metálico. El ión metálico de  $\text{Ti}^+$  es capaz entonces de formar aductos por adición sucesiva de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  para el estado electrónico fundamental. De este modo, estas reacciones de adición sucesiva de ligandos de  $\text{H}_2\text{O}$  deben detenerse cuando se forma el aducto superior hexacoordinado  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ .

En la Figura 6.31 se muestra el perfil de energía para los estados electrónicos más bajos que evolucionan a partir de la reacción  $\text{Ti}^+(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O}$ , la última adición sucesiva de  $\text{H}_2\text{O}$ . En la Tabla C.1 del anexo C se proporcionan algunos parámetros geométricos de los puntos estacionarios localizados. El canal  $^4\text{A}$  que emerge del estado fundamental de los reactivos  $\text{Ti}^+(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O}$  conduce a la formación del aducto hexacoordinado con geometría octaédrica.



**Figura 6.31:** Niveles de energía CASSCF/CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}$ .



Los niveles de energía de los puntos estacionarios calculados en la Figura 6.31 revelan que tras la formación del aducto  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ , la reacción puede continuar a lo largo del canal cuadruple, y evolucionar hacia los fragmentos radicales  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}$ . El valor de la energía para esta asíntota es de tan sólo  $13.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los reactivos correspondientes  ${}^4\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

Los fragmentos radicalarios pueden recombinarse en una segunda reacción. Incluso cuando los fragmentos de radicales se obtienen a partir del estado fundamental cuadruple de los reactivos  $\text{Ti}^+(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{H}_2\text{O}$ , su recombinación puede tener lugar a lo largo de los canales cuadruple y doblete. Esto se debe a que es igualmente probable que los tres electrones desapareados de las especies radicales tengan todos proyección de espín  $\alpha$  o proyección de espín  $\beta$ .

De acuerdo con el perfil de energía presentado en la Figura 6.31, la recombinación de los fragmentos radicales a lo largo del canal cuadruple evoluciona directamente al aducto  $\text{H}_2\text{O} \cdots {}^+\text{TiO}(\text{OH}_2)_5 \cdots \text{H}_2$ . Este proceso elemental implica una barrera energética asociada de tan sólo  $8.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  y el paso del sistema a través de una estructura de transición octacoordinada  ${}^+\text{Ti}(\text{OH}_2)_6(\text{H})(\text{HO})$ . En un primer momento la migración de un segundo átomo de hidrógeno hacia el metal (el átomo de H del radical OH); para combinarse posteriormente con el átomo de H inicialmente enlazado al Ti en  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  y formar  $\text{H}_2$ . Simultáneamente, el proceso de recombinación de radicales también favorece la expulsión repentina de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . La cual, luego de abandonar la esfera de coordinación del Ti, forma un enlace de hidrógeno con un ligando de  $\text{H}_2\text{O}$  que se encuentra enlazado covalentemente al centro metálico. Tras la separación de las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  retenidas por la esfera de coordinación interna, se obtienen los productos finales de esta trayectoria:  ${}^+\text{TiO}(\text{OH}_2)_5 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . La energía de estos productos se encuentra  $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos  $\text{Ti}^+(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{H}_2\text{O}$  de la misma multiplicidad. Nótese que el ión complejo  ${}^+\text{TiO}(\text{OH}_2)_5$  es detectado en los experimentos de espectrometría de masas ICP/SIFT.

Los fragmentos radicalarios  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}$  de espín doblete difieren de los cuadruple únicamente en la proyección de espín del fragmento OH ( $\alpha$  para el estado  ${}^4\text{A}$  y  $\beta$  para el  ${}^2\text{A}$ ). Ambos estados electrónicos se encuentran degenerados (las pequeñas variaciones en los valores estimados de energía para estos límites asíntóticos surgen debido al espacio activo limitado que se emplea en la expansión de las funciones de onda multiconfiguracionales). Por tanto, la reacción recombinatoria de radicales puede también ocurrir a lo largo del canal de bajo espín doblete.

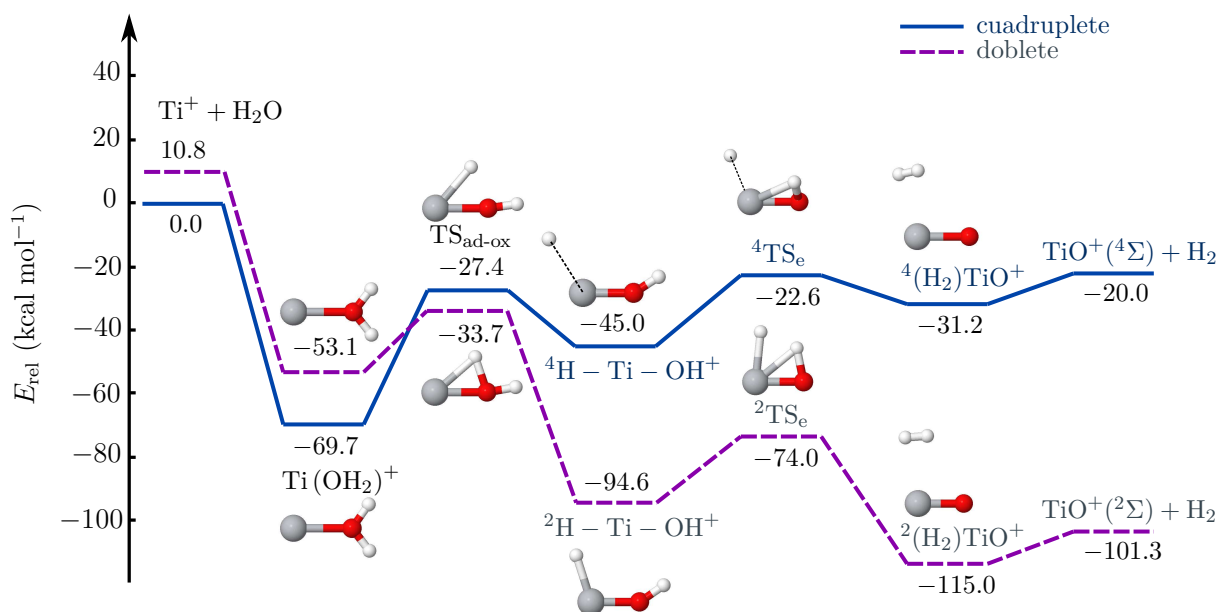
Cuando la reacción  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}$  de recombinación radicalaria ocurre a lo largo del canal doblete, se detecta un pozo de energía potencial vinculado con la estructura insertada  $\text{H}_2\text{O} \cdots {}^+\text{Ti}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})(\text{H})$  que se encuentra a  $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos  ${}^4\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^+ + \text{H}_2\text{O}$  en su estado fundamental (los fragmentos  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}$  de espín doblete se alcanzan desde la interacción de los propios reactivos  ${}^4\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^+ + \text{H}_2\text{O}$ ).

La evolución de la vía de reacción doblete a través del estado de transición  ${}^2\text{TS}_e^\ddagger$  genera la especie  $\text{H}_2\text{O} \cdots {}^+\text{TiO}(\text{OH}_2)_5 + \text{H}_2$ . Aquí, ha tenido lugar la migración de un segundo átomo de hidrógeno hacia el metal (el H del grupo  $-\text{OH}$  enlazado al Ti). Este proceso provoca una inminente eliminación de  $\text{H}_2$ . La barrera energética asociada a esta etapa elemental es de tan sólo  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  y puede superarse fácilmente. La posterior disociación del enlace de hidrógeno en el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots {}^+\text{TiO}(\text{OH}_2)_5 + \text{H}_2$  permite obtener los productos finales del canal doblete:  ${}^+\text{TiO}(\text{OH}_2)_5 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Vemos que la energía relativamente baja del canal que conduce a la producción de los radicales  $[\text{H} - \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}$ , así como todas las barreras energéticas calculadas que aparecen en sus respectivas curvas de recombinación, parecen sugerir que la conversión to-

tal del aducto  ${}^4\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  en los productos de orden superior  ${}^4\text{TiO}(\text{OH}_2)_5^+$  y  ${}^2\text{TiO}(\text{OH}_2)_5^+$ , es plausible. Como se dijo anteriormente, tales especies son detectadas en experimentos de espectrometría de masas.

Por otra parte, en la Figura 6.32 se presentan las superficies de energía potencial para estados de espín cuadruplete y doblete que parten desde los reactivos separados  $\text{Ti}^+ + \text{H}_2\text{O}$  y conducen a los productos  $\text{TiO}^+({}^2\Sigma) + \text{H}_2$  a nivel de teoría CASSCF/CASPT2/TZVP. No debe entenderse que las diferentes estructuras de espín que están ubicadas en la misma columna se encuentran conectadas por excitación vertical simple.



**Figura 6.32:** Superficies de energía potencial CASSCF/CASPT2 siguiendo la ruta de reacción  $\text{Ti}^+({}^4\text{F}/{}^2\text{F}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^+({}^2\Sigma) + \text{H}_2$ . Los valores de energía están dados en  $\text{kcal mol}^{-1}$  y son relativos a los reactivos en su estado fundamental separados a  $12.0 \text{ \AA}$ .

En ambas superficies de energía potencial el primer paso de la interacción  ${}^+\text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$  implica la reacción que conduce a la formación del complejo ión-dipolo  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Al estar desprovisto de barrera energética, este proceso sucede aproximadamente a la velocidad colisional del gas.

Posteriormente, la migración de un átomo de hidrógeno desde el oxígeno al metal vía el estado de transición  $\text{TS}_{\text{ad-ox}}$ , conduce al intermediario  $\text{H} - \text{Ti} - \text{OH}^+$ . Esto es, el catión  $\text{Ti}^+$  añade oxidativamente al  $\text{H}_2\text{O}$ . En la superficie cuadruplete, la altura de la barrera asociada para la vía de reacción tiene un valor elevado de  $42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . En tanto que para el canal doblete, la barrera correspondiente es de tan sólo  $19.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Las curvas exhiben un cruce prohibido por espín. Sin embargo, no se espera que el cambio de espín electrónico ocurra en virtud de la baja probabilidad de transición entre superficies ( $H_{\text{SOC}} = 70.8 \text{ cm}^{-1}$ ). Según nuestros cálculos, la adición oxidativa a través del canal cuadruplete estaría imposibilitada puesto que la energía de activación para pasar por el  ${}^4\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  excede la energía térmica del ambiente de reacción.

Por su parte, a pesar de ser un estado excitado, los reactivos que comienzan con  $\text{Ti}^+$  en su estado  ${}^2\text{F}$  podrían estar desempeñando un papel importante en la interacción. La principal diferencia entre los estados  ${}^4\text{F}$  y  ${}^2\text{F}$  de  $\text{Ti}^+$  es el esquema de ocupación [ $3d^2(\alpha, \alpha)4s(\alpha)$  para  ${}^4\text{F}$  y  $3d^2(\alpha, \beta)4s(\alpha)$  para  ${}^2\text{F}$ ] y la energía relativa ( ${}^2\text{F}$  se encuentra según datos espectroscópicos a  $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de  ${}^4\text{F}$ ). Se espera por tanto, que la población

inicial de cationes excitados sea mucho más baja en relación con la del estado fundamental en esas condiciones de reacción, tal y como ha sido señalado por Cheng *et al.* [66].

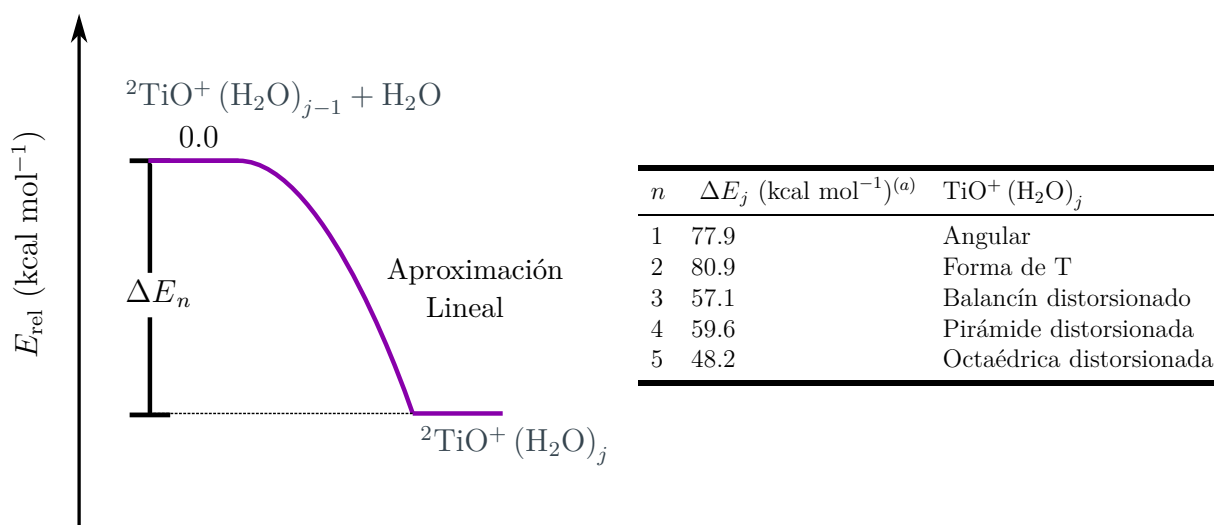
De este modo, ambos estados iniciales  $^4\text{F}$  y  $^2\text{F}$  de reactivos se transforman suavemente en el complejo  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Pero solamente el complejo de bajo espín  $^2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$  que comienza con los reactivos  $\text{Ti}^+(^2\text{F}) + \text{H}_2\text{O}$  tiene la suficiente energía para superar la barrera de adición oxidativa a través del  $^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$ . Aunque queda claro que la reactividad a través de esta vía está limitada en estas condiciones experimentales debido a la baja población de monocaciones doblete ya mencionada. No obstante, recordemos que la evidencia experimental apunta a que la participación de estados excitados del  $^+\text{Ti}$  no queda descartada.

Así, la especie de bajo espín  $^2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$  se convierte en el intermediario reactivo  $^2\text{H} - \text{Ti} - \text{OH}^+$  por medio del proceso de transferencia de un átomo de H. El estado doblete de la especie  $^2\text{H} - \text{Ti} - \text{OH}^+$  es mucho más estable que el complejo  $^2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$  ( $41.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). En contraste, en la superficie cuadruplete del estado basal encontramos que el isómero  $^4\text{H} - \text{Ti} - \text{OH}^+$  es  $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estable que el complejo  $^4\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$  correspondiente.

La transferencia del segundo hidrógeno del oxígeno al metal tiene lugar a través del estado de transición  $^2\text{TS}_e$ . Este estado de transición se encuentra a una energía relativa de  $20.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  por arriba de la estructura  $^2\text{H} - \text{Ti} - \text{OH}^+$ . El paso del sistema a través de este estado de transición conduce al intermediario final que se encuentra en esta ruta de reacción: el complejo ión-molécula  $^2(\text{H}_2)\text{TiO}^+$ . Este complejo está enlazado por una energía de  $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A partir de este intermediario, la pérdida de  $\text{H}_2$  procede sin estado de transición a los productos observados experimentalmente, el ión  $\text{TiO}^+(^2\Sigma)$  de bajo espín y la molécula de  $\text{H}_2$ .

De acuerdo con nuestra descripción, la transformación  $\text{Ti}^+(^2\text{F}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^+(^2\Sigma) + \text{H}_2$  tendrá lugar en la medida que los factores dinámicos que prevalecen al inicio de la reacción favorezcan el paso rápido de  $^2\text{Ti}(\text{OH}_2)^+$  a través del  $^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  sobre el evento de colisión simple  $^2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ^2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Esto ocurre porque este último proceso de formación del aducto dicoordinado se encuentra muy favorecido energéticamente (ver la Figura 6.30) y se espera que ocurra a la velocidad colisional del gas.

La Figura 6.33 muestra que la adición secuencial de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  al catión  $^+\text{TiO}$  permite explicar la generación de las especies  $^+\text{TiO}(\text{D}_2\text{O})_{1-5}$ . Todos estos procesos



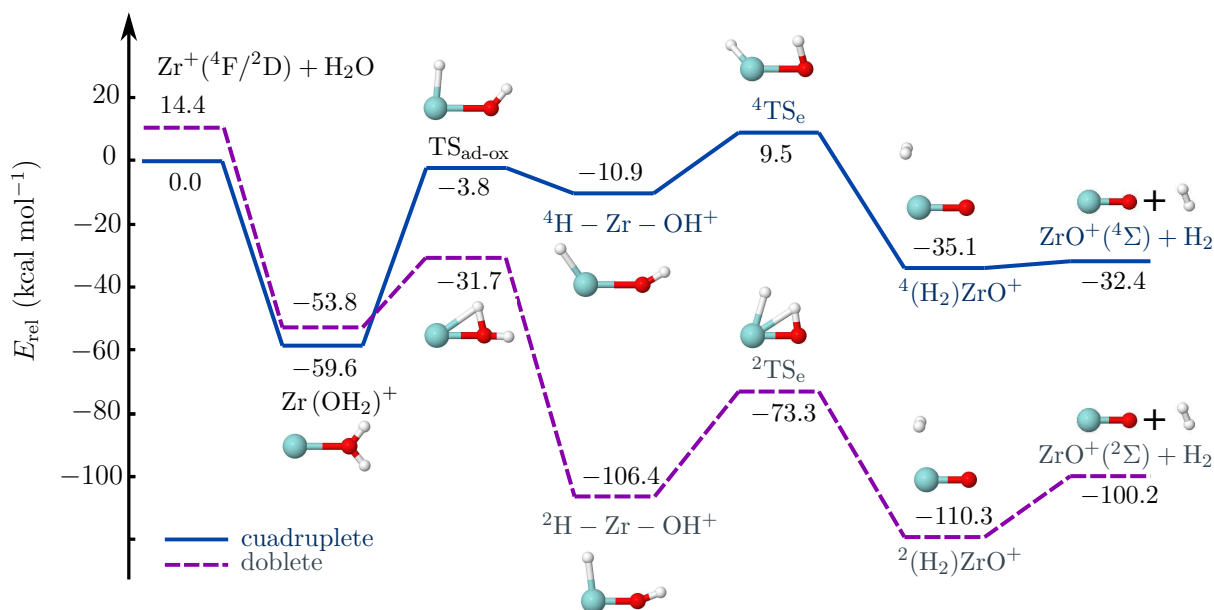
**Figura 6.33:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  $\text{TiO}^+(\text{OH}_2)_{j-1} + \text{OH}_2$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ). <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados doblete.

de captación de moléculas de agua por parte del ión  ${}^+\text{TiO}$  son altamente exotérmicos para el estado doblete de espín.

El primer paso en la superficie de alto espín es la formación del complejo  ${}^4\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Sin embargo, seguir la reacción desde este punto a través del estado de transición de adición oxidativa  ${}^4\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  es significativamente más complicado que en el caso de la superficie de bajo espín. En consecuencia, la especie generada  ${}^4\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^+$  queda susceptible de interactuar con nuevas moléculas de agua del medio. A pesar de numerosas estrategias variadas para encontrar un estado de transición entre el intermediario  ${}^4\text{H} - \text{Ti} - \text{OH}^+$  y los productos  $\text{TiO}^+({}^4\Sigma) + \text{H}_2$ , no se encontró ninguno.

### 6.3.2 Reacciones de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ con monocaciones de $\text{Zr}^+$

En la figura 6.34 se presentan las superficies de energía potencial para estados de espín cuadruplete y doblete que parten desde los reactivos separados  $\text{Zr}^+ + \text{OH}_2$  y conducen a los productos  $\text{ZrO}^+({}^2\Sigma) + \text{H}_2$  a nivel de teoría CASSCF/CASPT2/TZVP. Como se muestra en la Tabla C.1 del anexo C, los parámetros geométricos optimizados exhiben diferencias significativas.



**Figura 6.34:** Superficies de energía potencial CASSCF/CASPT2 siguiendo la ruta de reacción  $\text{Zr}^+({}^4\text{F}/{}^2\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}^+({}^2\Sigma) + \text{H}_2$ . Los niveles de energía están dados en  $\text{kcal mol}^{-1}$  y son relativos a los reactivos en su estado fundamental separados a  $12.0 \text{ \AA}$ . No debe entenderse que las diferentes estructuras de espín que están ubicadas en la misma columna se encuentran conectadas por excitación vertical.

En ambas superficies de potencial el primer paso de la interacción  ${}^+\text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$  implica la reacción que conduce a la formación del complejo ión-dipolo  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Al estar desprovisto de barrera energética, este proceso sucede a la velocidad colisional del gas.

Posteriormente, la migración de un átomo de hidrógeno desde el oxígeno al metal vía

el estado de transición  $\text{TS}_{\text{ad-ox}}$ , conduce al intermediario  $\text{H} - \text{Zr} - \text{OH}^+$ . Esto es, el catión  $\text{Zr}^+$  añade oxidativamente  $\text{H}_2\text{O}$ . En la superficie cuadruplete, el estado de transición se encuentra ligeramente por debajo de la energía de los reactivos  $\text{Zr}^+(\text{}^4\text{F}) + \text{H}_2\text{O}$ . La altura de la barrera asociada para la vía cuadruplete tiene un valor elevado de  $55.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . En tanto que para el canal doblete, la barrera correspondiente es de tan sólo  $22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Las curvas exhiben un cruce prohibido por espín. Sin embargo, no se espera que el cambio de espín electrónico ocurra en virtud de la baja probabilidad de transición entre superficies ( $H_{\text{SOC}} = 70.8 \text{ cm}^{-1}$ ). Según nuestros cálculos, la adición oxidativa a través del canal cuadruplete estaría imposibilitada puesto que la energía de activación para pasar por el estado de transición  ${}^4\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  excede la energía térmica del ambiente de reacción.

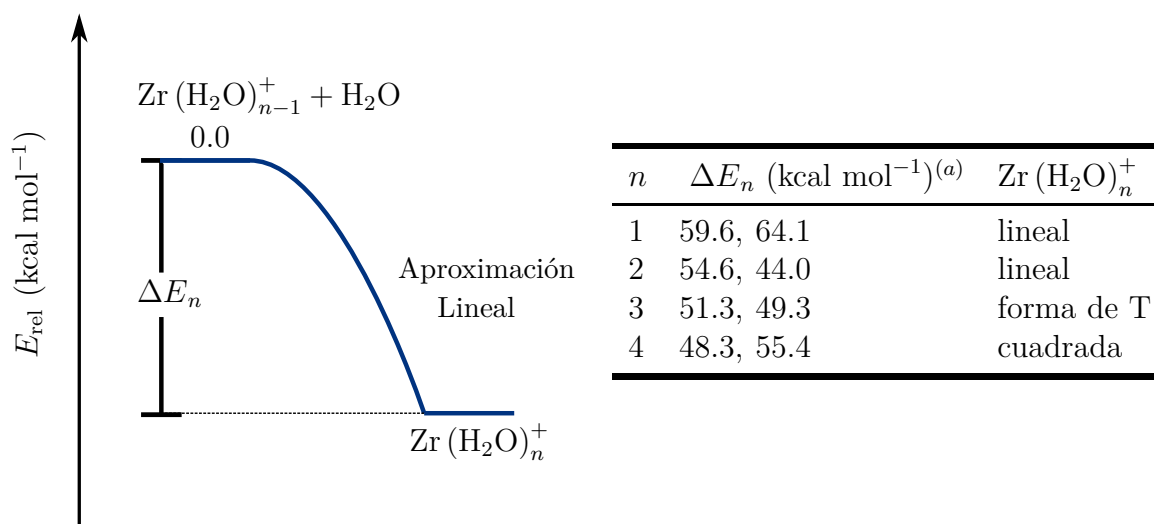
Por su parte, a pesar de ser un estado excitado, los reactivos que comienzan con el  $\text{Zr}^+$  en su estado  ${}^2\text{D}$  podrían estar desempeñando un papel importante en la interacción. La principal diferencia entre los estados  ${}^4\text{F}$  y  ${}^2\text{D}$  de  $\text{Zr}^+$  es el esquema de ocupación [ $4d^2(\alpha, \alpha)5s(\alpha)$  para  ${}^4\text{F}$  y  $4d^2(\alpha, \beta)5s(\alpha)$  para  ${}^2\text{D}$ ] y la energía relativa (experimentalmente,  ${}^2\text{D}$  se encuentra  $11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de  ${}^4\text{F}$ ). Se espera por tanto, que la población inicial de cationes excitados sea mucho más baja en relación con la del estado fundamental en esas condiciones de reacción, tal y como ha sido señalado por Cheng *et al.* [66].

De este modo, ambos estados iniciales  ${}^4\text{F}$  y  ${}^2\text{D}$  de reactivos se transforman en el complejo  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Pero solamente el complejo de bajo espín  ${}^2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$  que comienza con los reactivos  $\text{Zr}^+(\text{}^2\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$  tiene la suficiente energía para superar la barrera de adición oxidativa a través del  ${}^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$ . Aunque queda claro que la reactividad a través de esta vía está limitada en estas condiciones experimentales debido a la baja población de monoiones doblete ya mencionada.

Así, la especie de bajo espín  ${}^2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$  se convierte en el intermediario reactivo  ${}^2\text{H} - \text{Zr} - \text{OH}^+$  por medio del proceso de transferencia de un H. El estado doblete de la especie  ${}^2\text{H} - \text{Zr} - \text{OH}^+$  es mucho más estable que el complejo  ${}^2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$  ( $-52.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). En contraste, en la superficie cuadruplete del estado basal encontramos que el isómero  ${}^4\text{H} - \text{Zr} - \text{OH}^+$  es  $48.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estable que el complejo  ${}^4\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$  correspondiente.

La transferencia del segundo hidrógeno del oxígeno al metal tiene lugar a través del estado de transición  ${}^2\text{TS}_e$ . Este estado de transición se encuentra a una energía relativa de  $33.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  por arriba de la estructura  ${}^2\text{H} - \text{Zr} - \text{OH}^+$ . El paso del sistema a través de este estado de transición conduce al intermediario final que se encuentra en esta ruta de reacción: el complejo ión-molécula  ${}^2(\text{H}_2)\text{ZrO}^+$ . Este complejo está enlazado por una energía de  $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A partir de este intermediario, la pérdida de  $\text{H}_2$  procede sin estado de transición a los productos observados experimentalmente, el ión  $\text{ZrO}^+(\text{}^2\Sigma)$  de bajo espín y la molécula de  $\text{H}_2$ .

De acuerdo con nuestra descripción, la transformación  $\text{Zr}^+(\text{}^2\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}^+(\text{}^2\Sigma) + \text{H}_2$  tendrá lugar en la medida que los factores dinámicos que prevalecen al inicio de la reacción favorezcan el paso rápido de  ${}^2\text{Zr}(\text{OH}_2)^+$  a través del  ${}^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  sobre el evento bimolecular de reacción  ${}^2\text{Zr}(\text{OH}_2)^+ + \text{OH}_2 \rightarrow {}^2\text{Zr}(\text{OH}_2)_2^+$ ; ya que este último proceso de formación del aducto dicoordinado se encuentra muy favorecido energéticamente (ver Figura 6.35) y se espera que ocurra a la velocidad colisional del gas.



**Figura 6.35:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  $\text{Zr}(\text{OH}_2)_{n-1}^+ + \text{OH}_2$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) para estados cuadruplete y doblete de espín. <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados cuadruplete y doblete, respectivamente.

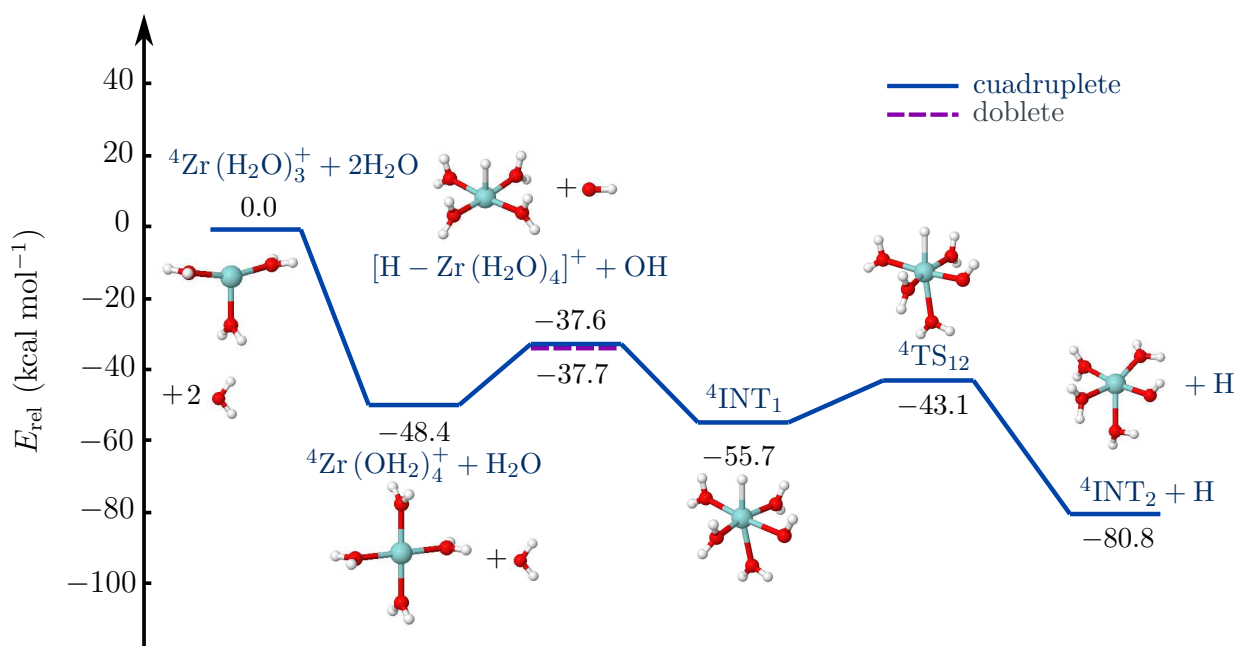
La adición secuencial de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  al catión  $^+\text{ZrO}$  permitiría explicar la generación de las especies  $^+\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ .

El primer paso en la superficie de alto espín es la formación del complejo  $^4\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Sin embargo, el seguimiento de la reacción desde este punto a través del estado de transición de adición oxidativa  $^4\text{TS}_{\text{ad-ox}}$  es significativamente más complicado que en el caso de la superficie de bajo espín. En consecuencia, la especie generada  $^4\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})^+$  queda susceptible de interactuar con nuevas moléculas de agua del medio. A pesar de numerosas estrategias variadas para encontrar un estado de transición entre el intermediario  $^4\text{H} - \text{Zr} - \text{OH}^+$  y los productos  $\text{ZrO}^+(^4\Sigma) + \text{H}_2$ , no se encontró ninguno.

La Figura 6.35 muestra un diagrama esquemático que resume los aspectos más relevantes de las curvas de energía potencial para la aproximación lineal de los reactivos  $^4\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) que emergen del estado electrónico fundamental cuadruplete. Todas las curvas calculadas están desprovistas de barrera energética. Se recopilan los valores de energía electrónica relativa y geometrías de los puntos estacionarios detectados para estas interacciones lineales.

Para cada perfil energético se localizó un pozo de energía potencial profundo que surge de la coordinación de una molécula de agua al centro metálico. El ión metálico de  $\text{Zr}^+$  es capaz entonces de formar aductos por adición sucesiva de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  para el estado electrónico fundamental. Dado que los canales de adición oxidativa de  $\text{H}_2\text{O}$  no se encuentran asequibles energéticamente en ningún caso, estas reacciones de adición sucesiva de ligandos de  $\text{H}_2\text{O}$  deben detenerse cuando se forma el aducto superior tetracoordinado  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ .

En la Figura 6.36 se muestra el perfil de energía para los estados electrónicos más bajos que evolucionan a partir de la reacción  $\text{Zr}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$ , la última adición sucesiva de  $\text{H}_2\text{O}$ . En las Tablas C.1 del anexo C se proporcionan algunos parámetros geométricos de los puntos estacionarios localizados. El canal  $^4\text{A}$  que emerge del estado fundamental de los reactivos  $\text{Zr}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$  conduce a la formación del aducto tetracoordinado con geometría de cuadrada.



**Figura 6.36:** Niveles de energía CASSCF/CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$  de multiplicidad cuadruplete.

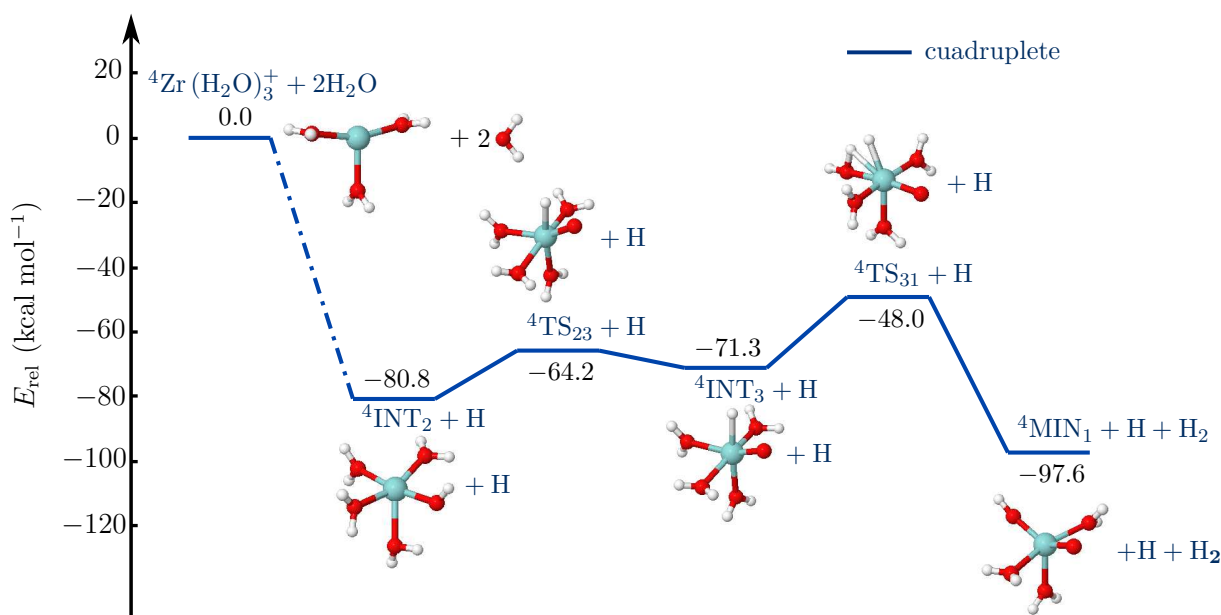
Los niveles de energía de los puntos estacionarios calculados en la Figura 6.36 muestran que tras la formación del aducto  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , la reacción puede continuar a lo largo del canal cuadruplete, y evolucionar hacia los fragmentos radicalarios  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$ . El valor de la energía relativa para esta asíntota es de tan sólo  $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de la de los reactivos correspondientes  ${}^4\text{Zr}(\text{OH}_2)_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

Luego de ser generados, estos radicalarios pueden recombinarse rápidamente en una etapa subsecuente para producir la especie insertada  ${}^4\text{INT}_1$ . A su vez, esta última se convierte en la estructura  ${}^4\text{INT}_2$  vía el estado de transición  ${}^4\text{TS}_{12}$ . La transformación  ${}^4\text{INT}_1 \rightarrow {}^4\text{INT}_2$  involucra una barrera de energía relativamente pequeña de alrededor de  $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  y el desprendimiento de un átomo de H. La trayectoria de reacción de mínima energía hallada siempre se encuentra por debajo de la referencia en su estado fundamental.

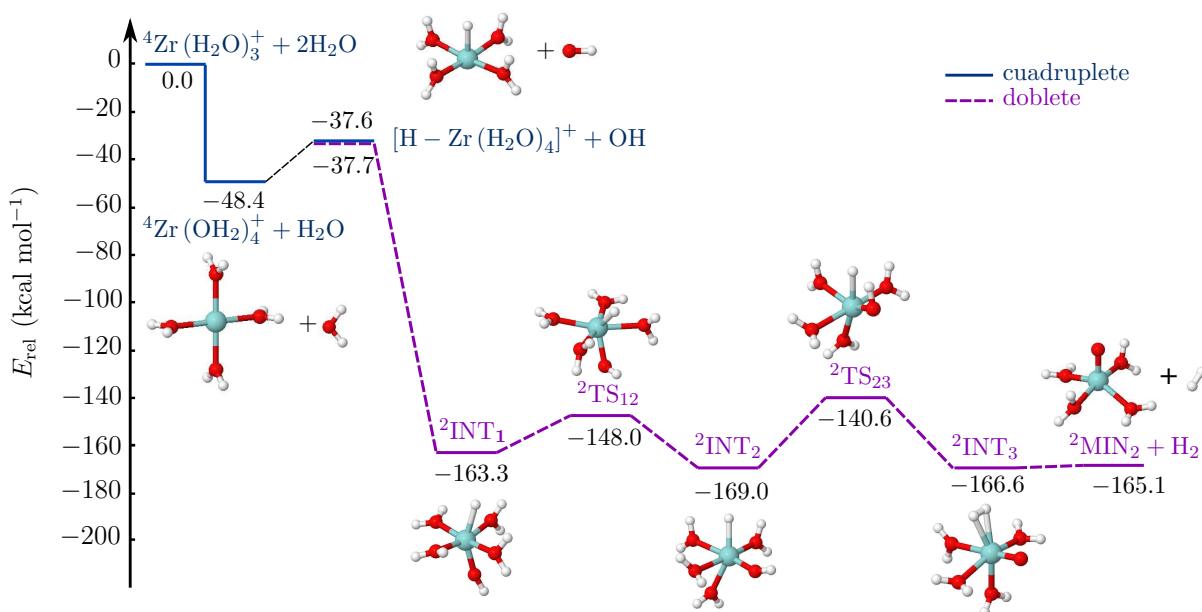
La especie  ${}^4\text{INT}_2$  se isomeriza por migración del átomo de H del grupo OH enlazado al centro metálico (ver Figura 6.37), formando así el intermediario  ${}^4\text{INT}_3$ . Este intermediario puede evolucionar a través de un estado de transición heptacoordinado hacia el producto final de alta simetría  ${}^4\text{MIN}_1$  con fórmula  ${}^+\text{ZrO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_3$ . En el paso elemental  ${}^4\text{INT}_3 \rightarrow {}^4\text{MIN}_1$  hay una altura de la barrera asociada de  $23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  y eliminación de hidrógeno molecular.

Los fragmentos radicalarios  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$  de espín doblete difieren de los cuadruplete únicamente en la proyección de espín del fragmento OH ( $\alpha$  para el estado  ${}^4\text{A}$  y  $\beta$  para el  ${}^2\text{A}$ ). Ambos estados electrónicos se encuentran degenerados (las pequeñas variaciones en los valores estimados de energía para estos límites asíntóticos surgen debido al espacio activo limitado que se emplea en la expansión de las funciones de onda multiconfiguracionales). Por tanto, la reacción recombinatoria de radicalarios puede también ocurrir a lo largo del canal de bajo espín doblete.

Si bien la reacción de recombinación de radicalarios a lo largo del canal cuadruplete es energéticamente favorable, las especies insertadas más estables se obtienen por medio de la activación de la ruta que pertenece al estado electrónico  ${}^2\text{A}$ , que se correlaciona con el primer estado excitado de los reactivos (Figura 6.38).



**Figura 6.37:** Niveles de energía CASPT2/TZVP para la conversión  ${}^4\text{INT}_2 \rightarrow {}^4\text{MIN}_1 + \text{H}_2$  a lo largo del canal  ${}^4\text{A}$ .



**Figura 6.38:** Niveles de energía CASPT2/Def2-TZVP para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$  de multiplicidad doblete.

Cuando la reacción  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$  de recombinación radicalaria ocurre a lo largo del canal doblete, se detecta un pozo de potencial muy profundo vinculado con la estructura insertada  ${}^2\text{INT}_1$  que se encuentra a  $114.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos  ${}^4\text{Zr}(\text{OH}_2)_4^+ + \text{H}_2\text{O}$  en su estado fundamental (los fragmentos  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$  de espín doblete se alcanzan desde la interacción de los propios reactivos  ${}^4\text{Zr}(\text{OH}_2)_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ).

A partir de aquí, el sistema  ${}^2\text{INT}_1$  atraviesa una barrera de pseudorrotación hacia el intermediario  ${}^2\text{INT}_2$ , en el cual, la distribución de ligantes y ángulos de enlace conduce a una ligera estabilización. La barrera de energía entre las estructuras de  ${}^2\text{INT}_1$  y  ${}^2\text{INT}_2$ , es significativamente más pequeña que la energía de activación para un rompimiento de enlace ( $15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

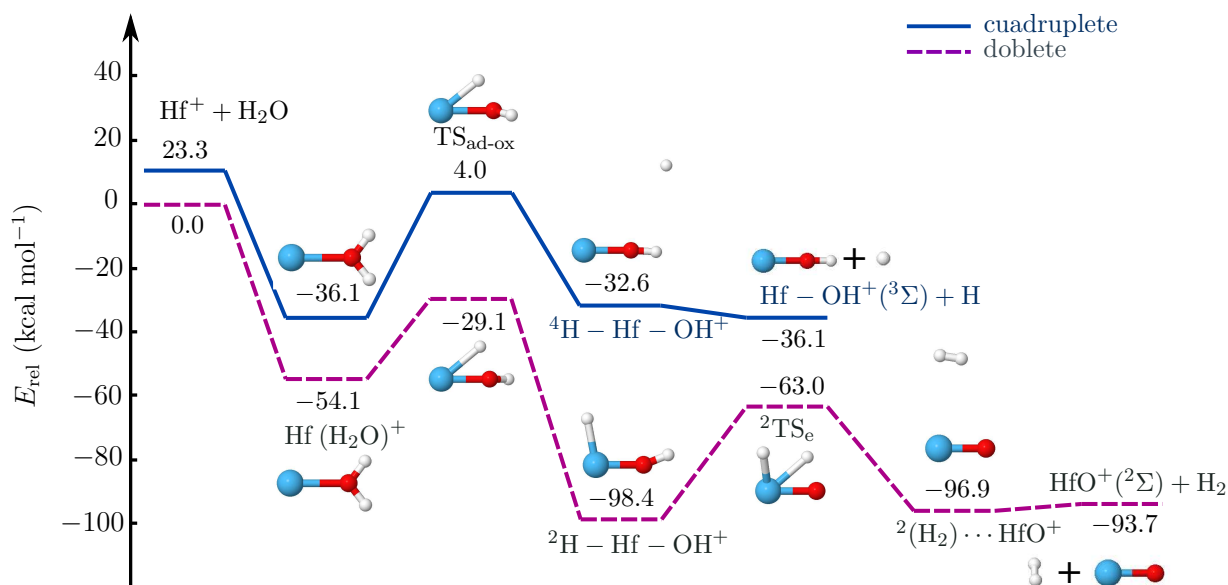


El canal doblete continua evolucionando vía la estructura de transición  ${}^2\text{TS}_{23}$  hacia el complejo  ${}^2\text{INT}_3$ , localizado ligeramente por encima del nivel energético del  ${}^2\text{INT}_2$ . Finalmente, este complejo dihidruro  ${}^2\text{INT}_3$  es capaz de expulsar fácilmente una molécula de hidrógeno para generar los productos finales del canal doblete,  ${}^+\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_4$  ( ${}^2\text{MIN}_2$ ) +  $\text{H}_2$ .

Vemos que la energía relativamente baja del canal que conduce a la producción de los radicales  $[\text{H} - \text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$ , favorece la conversión total del aducto  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  en los cationes  ${}^+\text{ZrO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_3$  y  ${}^+\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_4$  que son consistentes con los productos de orden superior detectados en experimentos de espectrometría de masas.

### 6.3.3 Reacciones de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ con monocaciones de $\text{Hf}^+$

En la Figura 6.39 se presentan los perfiles de energía potencial para la reacción de adición del  $\text{H}_2\text{O}$  al monocatión de  ${}^+\text{Hf}$  a través de los canales que emergen del estado fundamental doblete y el primer estado excitado (cuadruplete) de los reactivos. Para ambos canales, se verifica la evolución del sistema reactivo hacia las estructuras estables correspondientes al aducto  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})^+$  resultante de la atracción electrostática entre los reactivos. Las estructuras para los aductos doblete y cuadruplete se ubicaron a  $-54.1$  y  $-36.1$  kcal mol $^{-1}$  por debajo de la referencia del estado fundamental, respectivamente.



**Figura 6.39:** Superficies de energía potencial CASSCF/CASPT2 siguiendo la ruta de reacción  $\text{Hf}^+(\text{}^2\text{D}/\text{}^4\text{F}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HfO}^+(\text{}^2\Sigma) + \text{H}_2$ . Los niveles de energía están dados en kcal mol $^{-1}$  y son relativos a los reactivos en su estado fundamental separados a 12.0 Å.

Los valores de energía relativa de estos aductos monocoordinados son menos profundos en comparación con los aductos  $M(\text{H}_2\text{O})^+$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) formados con monocaciones  ${}^+\text{M}$  del mismo grupo. Una vez formado el aducto  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})^+$  del canal doblete, debe superarse una barrera energética de aproximadamente 25.0 kcal mol $^{-1}$  para obtener el intermediario  $\text{H} - \text{Hf} - \text{OH}^+$  que surge de la adición oxidativa de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  al centro metálico. La energía para la especie insertada  ${}^2\text{H} - \text{Hf} - \text{OH}^+$  es  $-98.4$  kcal mol $^{-1}$  por debajo de los reactivos. En la Tabla C.1 del anexo C se da un compendio con los parámetros geométricos

para esta y las estructuras restantes implicadas en el transcurso de la reacción  $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . El paso posterior que conecta la estructura insertada  ${}^2\text{H} - \text{Hf} - \text{OH}^+$  con los productos de eliminación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{HfO}^+({}^2\Sigma) + \text{H}_2$ , requiere de la migración- $\alpha$  de un átomo de hidrógeno adicional al  $\text{Hf}^+$  y el consecuente desprendimiento de la molécula de  $\text{H}_2$ . Dicho proceso tiene lugar a lo largo de una vía que involucra una barrera de energía de alrededor de  $35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . De acuerdo con esta imagen, el canal que emerge del estado fundamental doblete de los reactivos presenta una barrera desfavorable para alcanzar los productos de eliminación de  $\text{H}_2$  observados experimentalmente. Sin embargo, al considerar que la energía relativa de la barrera más alta hallada ( $35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) se encuentra cerca del límite superior de energía disponible en el medio (aproximadamente  $30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  según estimaciones basadas en argumentos empíricos-experimentales), vemos que, no podemos descartar que tal proceso se lleve a cabo a través del canal calculado. Esta discusión será retomada más adelante, tomando como base nuevos puntos de evidencia que ofrecen los perfiles de reacción.

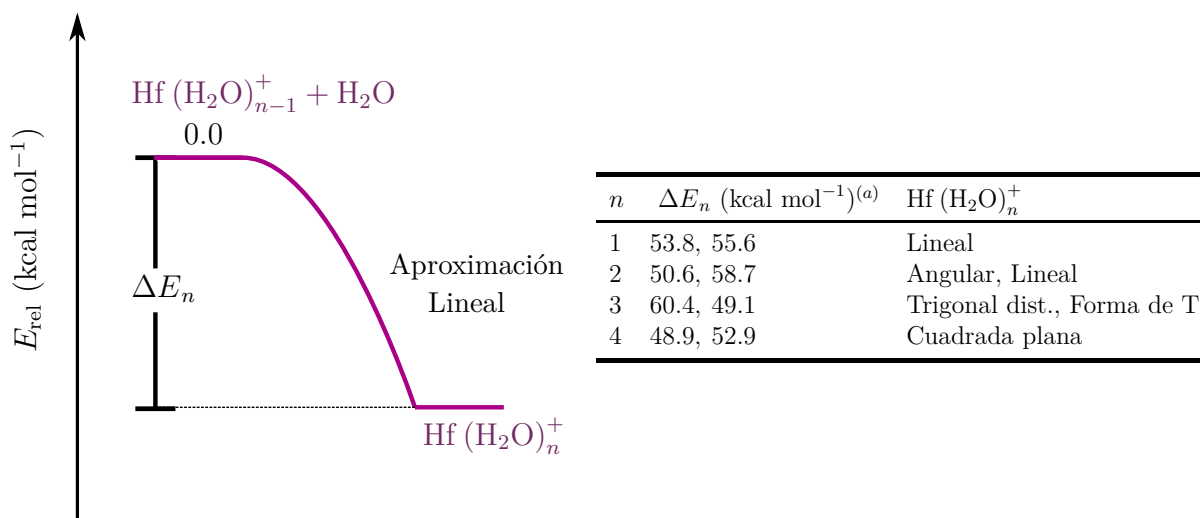
Por su parte, la adición oxidativa de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  al  $\text{Hf}^+$ , a partir del aducto  ${}^4\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})^+$  que evoluciona desde el estado excitado cuadruplete de los reactivos tiene lugar a lo largo de una vía desfavorable. Para este canal, la altura de la barrera de energía que separa al aducto de la estructura  ${}^4\text{H} - \text{Hf} - \text{OH}^+$  es de  $40.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . La estructura insertada se ubicó a  $-36.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  con respecto a la referencia del estado basal. El intermediario  ${}^4\text{H} - \text{Hf} - \text{OH}^+$  que surge de esta etapa de adición oxidativa se alcanza cuando la migración- $\alpha$  de un hidrógeno al centro de metal ocasiona su propio desprendimiento del resto del catión molecular  $\text{Hf} - \text{OH}^+$ .

Según los resultados presentados hasta el momento, parece probable que esta reacción pueda alcanzar los productos de eliminación de  $\text{H}_2$  a través de un mecanismo bimolecular, ya que la totalidad de la vía que evoluciona desde el estado fundamental de los reactivos se encuentra por debajo de la referencia del estado fundamental. Los productos de eliminación,  $\text{HfO}^+({}^2\Sigma) + \text{H}_2$ , observados mediante la técnica de espectrometría de masas solo podrían obtenerse a través del canal doblete que evoluciona desde el estado fundamental de reactivos. Esto podría sugerir que, en las condiciones experimentales en las que se realizaron las determinaciones espectrométricas, pueden superarse barreras energéticas de hasta  $35.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , y no de hasta  $\sim 30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  como se pensaba inicialmente a causa del análisis de los sistemas previamente estudiados.

Asimismo, debe descartarse la posibilidad de un cruce entre sistemas en los primeros pasos de reacción, ya que no se encontró ningún punto de cruce entre las superficies doblete y cuadruplete del sistema.

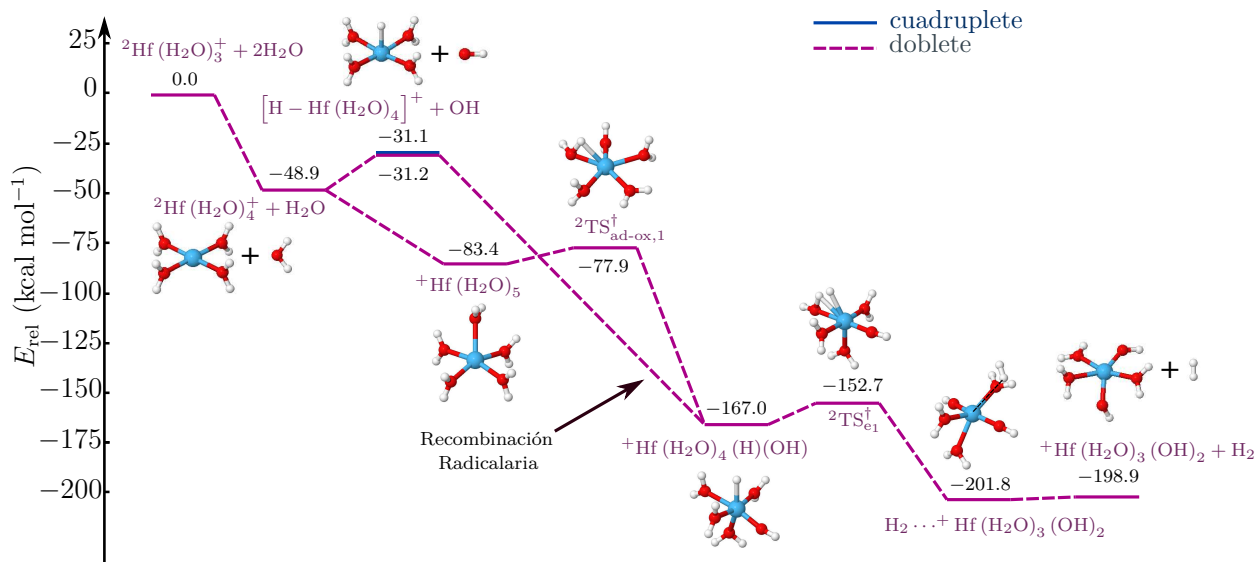
En la Figura 6.40 se muestra una representación esquemática de las curvas de energía potencial obtenidas para la aproximación lineal de los fragmentos  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) que da lugar a la formación de los acuo-complejos  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Como se mencionó anteriormente, la interacción de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  con el catión solitario  $\text{Hf}^+$  a través del canal que emerge del estado fundamental conduce a un pozo de potencial profundo que puede vincularse al aducto  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Esta reacción procede sin barrera energética. Los datos proporcionados en la Tabla de la Figura 6.40 ponen de manifiesto que la adición de una segunda molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  al centro metálico conduce a la estructura estable de geometría angular correspondiente al complejo  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Esta trayectoria de reacción también está desprovista de barrera energética. La adición secuencial de más moléculas de agua al centro metálico de hafnio sigue un patrón similar que produce iones de complejos estables  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  por medio de vías libres de barreras de energía. Como se aprecia en la Figura 6.40, la adición sucesiva de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  al fragmento metálico continua hasta que se alcanza una coordinación máxima que da origen al complejo tetracoordinado  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ . Las reacciones de adición secuencial de moléculas de agua que conducen a

este producto son mucho más favorables que las discutidas en la sección anterior para los canales que emergen de los estados electrónicos más bajos de los reactivos  $Hf^+ + H_2O$ .

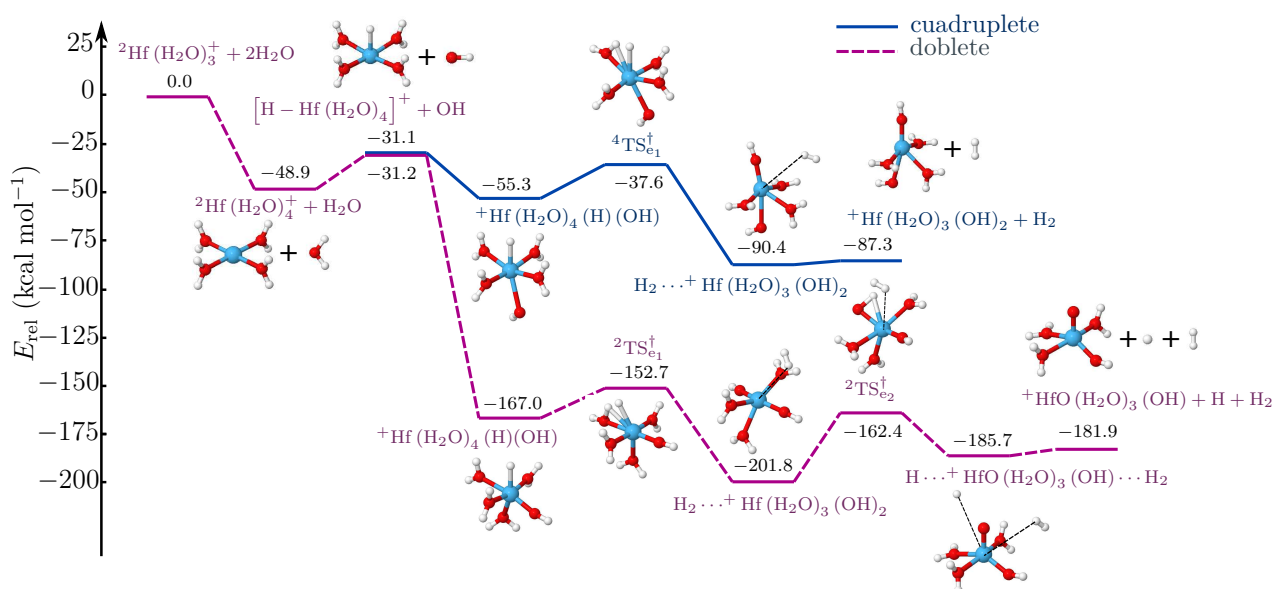


**Figura 6.40:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  $Hf(OH_2)_{n-1}^+ + OH_2$  ( $n = 1 - 4$ ) para estados cuadruplete y doblete de espín. <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados doblete y cuadruplete, respectivamente.

De acuerdo con el perfil de energía que se muestra en la Figura 6.41, una vez formado el complejo  $Hf(H_2O)_4^+$ , éste puede adicionar oxidativamente una molécula de  $H_2O$  adicional. Se genera primero un aducto pentacoordinado  $Hf(H_2O)_5^+$  de menor estabilidad respecto a los aductos inferiores.  $Hf(H_2O)_5^+$  inmediatamente procede hacia la especie insertada  $^+Hf(H_2O)_4(H)(OH)$  a través de la estructura de transición  $^2TS_{ad-ox,1}^\ddagger$ . El sistema debe superar una pequeña barrera de energía asociada de tan sólo  $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . En este proceso tiene lugar la migración- $\alpha$  de un átomo de hidrógeno del  $H_2O$  al centro metálico de hafnio. Así pues, la nueva especie  $^+Hf(H_2O)_4(H)(OH)$  exhibe una coordinación de seis y una geometría octaédrica distorsionada. Aquí, el centro metálico de  $^+Hf$  ha enlazado dos nuevos ligandos (un átomo de H y un grupo OH) y ganar una significativa estabilidad. Esto último resulta claro al identificar que el complejo insertado  $^+Hf(H_2O)_4(H)(OH)$  se encuentra  $118.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos,  $^2Hf(H_2O)_4^+ + H_2O$ , que le dieron origen. Un paso elemental adicional a través de un segundo estado de transición,  $^2TS_{e1}^\ddagger$ , conduce a la eliminación de  $H_2$ . La barrera energética vinculada con este proceso es de aproximadamente  $14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Es preciso que el complejo  $^+Hf(H_2O)_4(H)(OH)$  absorba esta cantidad de energía para que suceda la segunda migración de un átomo de H (esta vez de un ligando de  $H_2O$ ) que termina por ocasionar la formación del enlace H-H. La molécula de  $H_2$  es expulsada por el sistema posteriormente y se alcanza el aducto  $H_2 \cdots ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$ . Finalmente, después de la rápida disociación de  $H_2 \cdots ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$ , se alcanza la energía de los productos de este canal,  $^+Hf(H_2O)_3(OH)_2 + H_2$ . Este nivel de energía se encuentra a  $-133.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo del correspondiente a los reactivos,  $^2Hf(H_2O)_4^+ + H_2O$ , en su estado fundamental.



**Figura 6.41:** Niveles de energía *CASSCF/CASPT2/TZVP* para la adición oxidativa  ${}^2\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 6.42:** Niveles de energía *CASSCF/CASPT2/TZVP* para la recombinación radicalaria  $[\text{H} - \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$ .

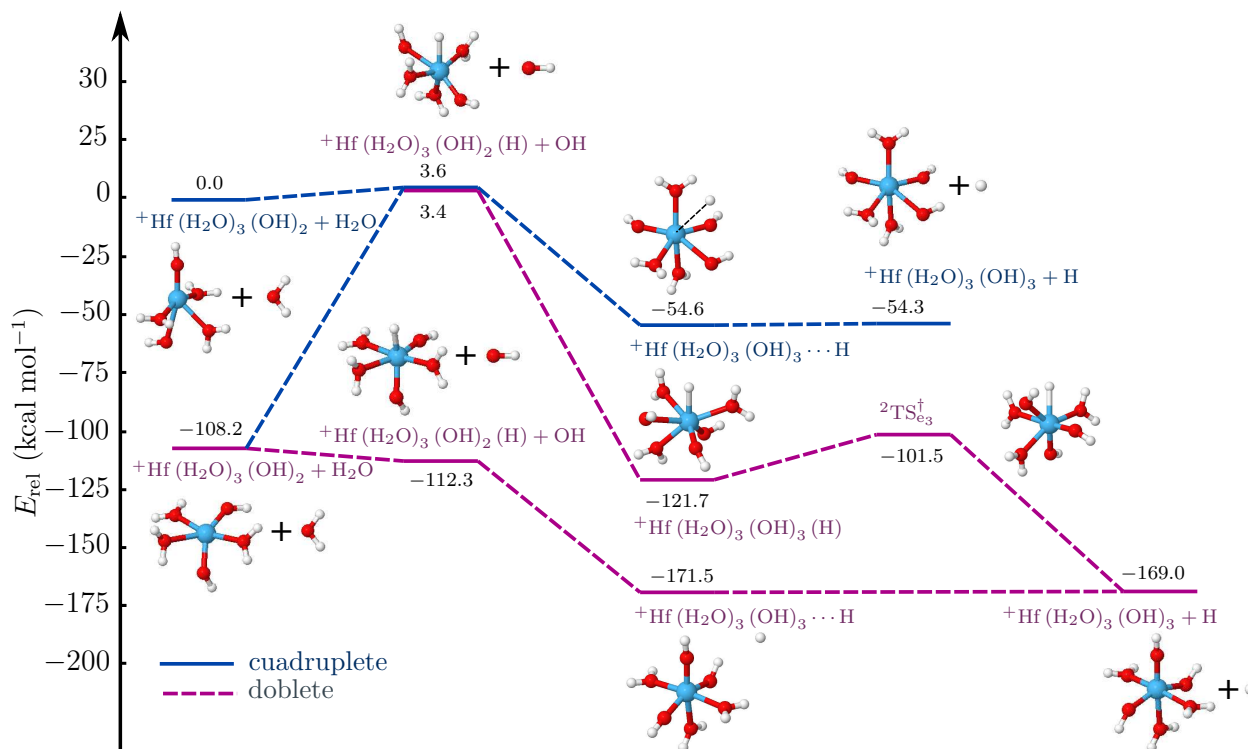
Según los datos proporcionados en la Figura 6.42, los productos  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2$  también pueden ser alcanzados mediante un mecanismo de radicales menos favorable energéticamente. De acuerdo con el perfil de energía de la Figura 6.42, una vez que se produce el complejo  ${}^2\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , reacciona con una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adicional para generar las especies radicales  $[\text{H} - \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$ . La energía relativa de los fragmentos radicales obtenidos por extracción de un átomo de H se encuentra a  $17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima del nivel de reactivos para el estado cuadruplete. Los fragmentos radicalarios  $[\text{H} - \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}$  pueden recombinarse en una segunda reacción a lo largo del canal doblete para producir la especie insertada en el metal  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H})(\text{OH})$ . Como se discutió previamente, dicha especie insertada puede también generarse mediante un mecanismo de adición oxidativa que es más favorable; puesto que implica un primer paso desprovisto de barrera de energía [la formación del complejo  $\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ ].

Las asíntotas de radicales  $[H - Hf(H_2O)_4]^+ + OH$  que aparecen en la Figura 6.42 corresponden a los estados electrónicos degenerados doblete y cuadruplete; que varían únicamente en el espín  $\alpha$  o  $\beta$  del fragmento OH:

- $[H - Hf(H_2O)_4]^+ (11) + OH(l) (^2A)$ ,
- $[H - Hf(H_2O)_4]^+ (11) + OH(1) (^4A)$ .

Por tanto, incluso cuando los fragmentos radicales se obtienen a partir del estado fundamental doblete de los reactivos, su recombinación puede tener lugar a lo largo de ambos canales doblete y cuadruplete. Esto se debe a que es igualmente probable que los tres electrones desapareados de las especies tengan espín hacia arriba ( $\alpha$ ) o hacia abajo ( $\beta$ ). Como se ha dicho anteriormente, la recombinación de los fragmentos radicales a lo largo del canal doblete evoluciona al complejo insertado  $^+Hf(H_2O)_4(H)(OH)$ . A partir de aquí, el sistema puede seguir su curso a través del  $^2TS_{e1}^\dagger$  y proceder hacia el aducto  $H_2 \cdots ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$ . Nótese que este canal es el mismo que se muestra en la Figura 6.41. Sin embargo, en el perfil de la Figura 6.42 se exploró la migración de un tercer átomo de H (esta vez de un ligando de OH enlazado al metal), en lugar de la disociación del aducto  $H_2 \cdots ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$  contemplada en la Figura 6.41. Véamos por qué este proceso de migración de un tercer átomo de hidrógeno resulta interesante. Como se muestra en el perfil, si el sistema  $H_2 \cdots ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$  fuese capaz de atravesar la barrera energética de  $39.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  que impone el  $^2TS_{e2}^\dagger$ , entonces se transformaría en el complejo  $^+HfO(H_2O)_3(OH)$ . Tal especie es uno de los complejos superiores detectados en espectrometría de masas para esta interacción. Además, este proceso implicaría la eliminación de una molécula de  $H_2$  y un átomo de H. Existe empero, una barrera relativamente alta que imposibilita alcanzar estos productos. De donde se infiere que el complejo  $^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$ , producido por medio de ambos mecanismos, de adición oxidante y radicales, tiene una estabilidad apreciable. Notemos sin embargo, que dicho complejo no coincide con ningún producto informado experimentalmente. Motivo por el cual, se exploró el papel que éste puede desempeñar como intermediario reactivo, esto es, se estudió su interacción con una molécula de agua adicional (ver Figura 6.43). Antes de abordar la discusión que se desarrolla en este sentido, centremos de nuevo nuestra atención en la recombinación de radicales  $[H - Hf(H_2O)_4]^+ + OH$ . En particular, el perfil de energía de la Figura 6.42 revela que la recombinación de estos fragmentos radicalarios a lo largo del canal cuadruplete evoluciona al intermediario  $^+Hf(H_2O)_4(H)(OH)$ . En esta estructura, el radical OH se coordina lábilmemente al centro metálico; tal y como nos muestra el valor de la distancia de enlace entre el Hf y el grupo OH en este complejo ( $2.625 \text{ \AA}$ , que es comparativamente mayor respecto a las demás distancias de enlace con los ligandos restantes). Luego, ocurre la migración- $\alpha$  de un H perteneciente a un ligando ecuatorial de  $H_2O$  hacia el metal. Este proceso da lugar a la formación del complejo cuadruplete  $H_2 \cdots ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$  a través de una vía que involucra una barrera de energía supe-  
rable de alrededor de  $17.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  y una estructura de transición  $^4TS_{e1}^\dagger$ . En este paso elemental se expulsa una molécula de hidrógeno. Para este canal cuadruplete, el nivel de energía de los productos,  $^+Hf(H_2O)_3(OH)_2 + H_2$ , se encuentra a  $-38.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los reactivos de referencia. Si bien se espera que el canal dominante sea la trayectoria de adición oxidante  $^2Hf(H_2O)_4^+ + H_2O \rightarrow ^+Hf(H_2O)_3(OH)_2 + H_2$ , no podemos descartar la posibilidad de que en el ambiente de reacción se estén generando los radicales  $[H - Hf(H_2O)_4]^+$  y OH a causa de la interacción  $^2Hf(H_2O)_4^+ + H_2O$ . Ni tampoco descartar la consecuente generación de los productos cuadruplete,  $^+Hf(H_2O)_3(OH)_2 + H_2$ , que sería factible dentro de nuestro esquema de recombinación sucesiva. Por ello, también se

analizó el papel que desempeña el complejo cuadruplete  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2$  como intermediario de reacción. Para ello, se muestra su patrón de reactividad frente a una molécula que interactúa con él (Figura 6.43).



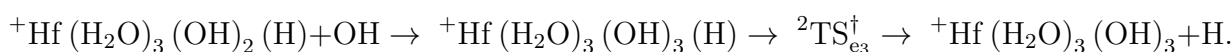
**Figura 6.43:** Niveles de energía CASSCF/CASPT2/TZVP para la recombinación radicalaria  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2(\text{H}) + \text{OH}$ .

Los perfiles de energía presentados en la Figura 6.43 muestran que ambos complejos insertados  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2$ , doblete y cuadruplete, producidos por la evolución del sistema a lo largo de los canales de reacción previamente discutidos (Figuras 6.41 y 6.42), son susceptibles de reaccionar nuevamente con moléculas de agua. De esta forma, para el canal doblete se encuentra que el complejo metálico  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2$  tiene la capacidad de extraer un átomo de H de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ; de esta manera, se obtienen los fragmentos radicales  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2(\text{H}) + \text{OH}$ . Sin embargo, únicamente los radicales que conservan la multiplicidad de espín del estado electrónico son energéticamente asequibles. Tales son los fragmentos doblete  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2(\text{H}) (1\uparrow) + \text{OH} (1)$ , que se encuentran a  $-4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  por debajo de los correspondientes reactivos,  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , en su estado fundamental.

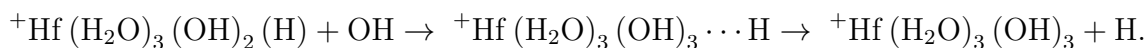
Una vez formados los radicales doblete,  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2(\text{H}) + \text{OH}$ , la reacción recombinatoria de estos fragmentos ocurre rápidamente sin exhibir barrera de energía. Este proceso ocasiona la expulsión paulatina del H originalmente enlazado al  $\text{Hf}^+$ ; hasta alcanzar la estructura  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3 \cdots \text{H}$ ; donde se ha formado un nuevo enlace  $\text{Hf} - \text{O}$  y se ha perdido el fragmento  $\text{Hf} - \text{H}$ . El átomo de H se aleja fácilmente del fragmento metálico y los productos finales de la interacción,  ${}^+ \text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3 + \text{H}$ , son obtenidos. Los átomos de H producidos en esta vía pueden recombinarse posteriormente para generar la molécula de  $\text{H}_2$ . Así pues, vemos que la descripción ofrecida por las trayectoria doblete de la Figura 6.41 junto con el perfil de la misma multiplicidad en la Figura 6.43, parece ser consistente con los datos experimentales determinados para esta reacción mediante

espectrometría de masas. Concretamente, en estos experimentos se detectó el complejo superior con la misma fórmula química que exhibe el producto final,  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_3$ , de nuestro camino de reacción de mínima energía calculado. Por tanto, el enfoque de dos reacciones sucesivas independientes propuesto (esto es, una primera de adición oxidante y una segunda de formación y posterior recombinación de radicales) parece ser consistente con la evidencia experimental disponible. Más aún, es capaz de dar cuenta del mecanismo mediante el cual ocurre la liberación de moléculas de hidrógeno a través del canal más favorable en términos energéticos. Todo ello sin considerar que ocurre el paso del sistema a través de la alta barrera de energía que implica pasar por el estado de transición  ${}^2TS_{e_2}^\dagger$ . Sin embargo, aunque no se espera que se supere tal barrera, cabe destacar que incluso en tal caso, el modelo continuaría siendo consistente. Puesto que la especie resultante de esa etapa, el complejo  ${}^+HfO(H_2O)_3(OH)$ , coincidiría también con uno de los productos superiores observados a nivel experimental.

Retomemos por otra parte, la posibilidad de formación de la especie  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$  vía el canal cuadruplete. Recordemos que este ión es el producto de la recombinación radicalaria  $[H - Hf(H_2O)_4]^+ + OH$  (Figura 6.42). Si aceptamos que esta trayectoria puede activarse bajo ciertas condiciones y proceder hasta alcanzar el complejo  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$ , entonces este último podría ser susceptible a una nueva reacción de formación de radicales con una molécula de  $H_2O$  adicional, tal y como se muestra en la Figura 6.43. Empecemos nuestro análisis considerando la gran estabilidad que tiene la nueva asíntota de radicales conseguida por extracción de un H del  $H_2O$  circundante por parte del centro metálico del  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_2$ . De hecho, la energía de los fragmentos radicales  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_2(H) + OH$  se localiza a tan solo a  $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  por encima de los respectivos reactivos en estado cuadruplete. De este modo, su formación y posterior recombinación, siguiendo un esquema similar al presentado anteriormente, parece ser probable. Bajo esta posibilidad, la recombinación radicalaria transcurriría no solo siguiendo el canal de multiplicidad original (cuadruplete), sino también a lo largo de la correspondiente doblete. Puesto que, como se ha dicho, es igualmente probable hallar al  $OH(\uparrow)$  que al  $OH(\downarrow)$  en el medio. En relación con la recombinación  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_2(H) + OH$  siguiendo el canal de baja multiplicidad, podemos ver que el sistema evoluciona a lo largo de una trayectoria altamente exotérmica:



Interesantemente, el producto final obtenido aquí es el mismo que aquél encontrado para el primer canal más favorable de recombinación discutido anteriormente, es decir,



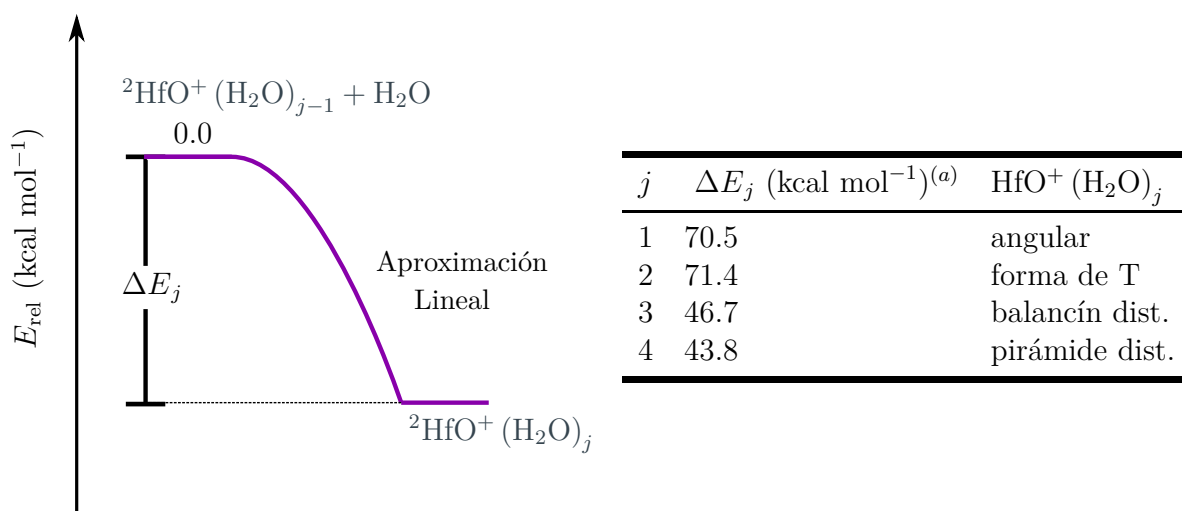
Sin duda, el hecho de que se encuentre el mismo producto para dos trayectorias independientes apunta claramente hacia la misma dirección. Ambas parecen sugerir que la especie  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_3$  cuenta con gran estabilidad, incluso para dos situaciones electrónicas distintas y es el producto final de la reacción con el más elevado número de ligandos alrededor del  ${}^+Hf$ . Por su parte, si analizamos el último proceso de recombinación  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_2(H) + OH \rightarrow {}^+Hf(H_2O)_3(OH)_3 + H$ , que conserva la multiplicidad de espín, hallaremos que, dicha trayectoria no presenta barrera energética y también resulta factible. Finalmente, podemos inspeccionar y comprobar que el producto obtenido,  ${}^+Hf(H_2O)_3(OH)_3(\uparrow\uparrow)$  de multiplicidad triplete, continúa siendo congruente con los datos espectrométricos de productos observados.

La interacción de las moléculas de  $H_2O$  con monocaciones de  $Hf^+$  es un ejemplo claro de una reacción que muestra la importancia de la competencia que se da entre canales de

adición oxidante y vías que implican radicales libres. Pues esta competencia será la que determine los productos de la reacción. Ahora bien, los cálculos muestran claramente que para el caso de las reacciones  $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , tras la formación del aducto estable de máxima coordinación directa  $^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4$ , el canal de adición oxidante es el más favorable (aún cuando la formación de radicales también es asequible). Una vez alcanzado el producto de este primer canal de inserción, el complejo,  $^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ , éste es capaz de escindir homolíticamente el enlace O – H de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adicional para formar radicales. La inminente recombinación de tales fragmentos formados por la ruta del estado basal, permite finalmente alcanzar los productos de la reacción. Por lo que podemos concluir que todos los perfiles calculados para esta reacción apuntan a la existencia de un mecanismo mixto que tiene lugar primero vía adición oxidativa y luego por formación/recombinación de radicales libres. Esta combinación mecanística resulta única en relación con los demás sistemas reactivos investigados en la presente contribución.

Llegados a este punto, hemos sido capaces de ofrecer una explicación plausible de la presencia de dos de los productos detectados en la distribución de espectrometría de masas para la reacción  $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , así como la generación de hidrógeno molecular en el ambiente de reacción. Sin embargo, queda aún como interrogante conocer cuáles son los caminos de reacción que conducen a la formación de los productos restantes informados; a saber, los complejos  $^+\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$  y  $^+\text{HfO}_2\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$ .

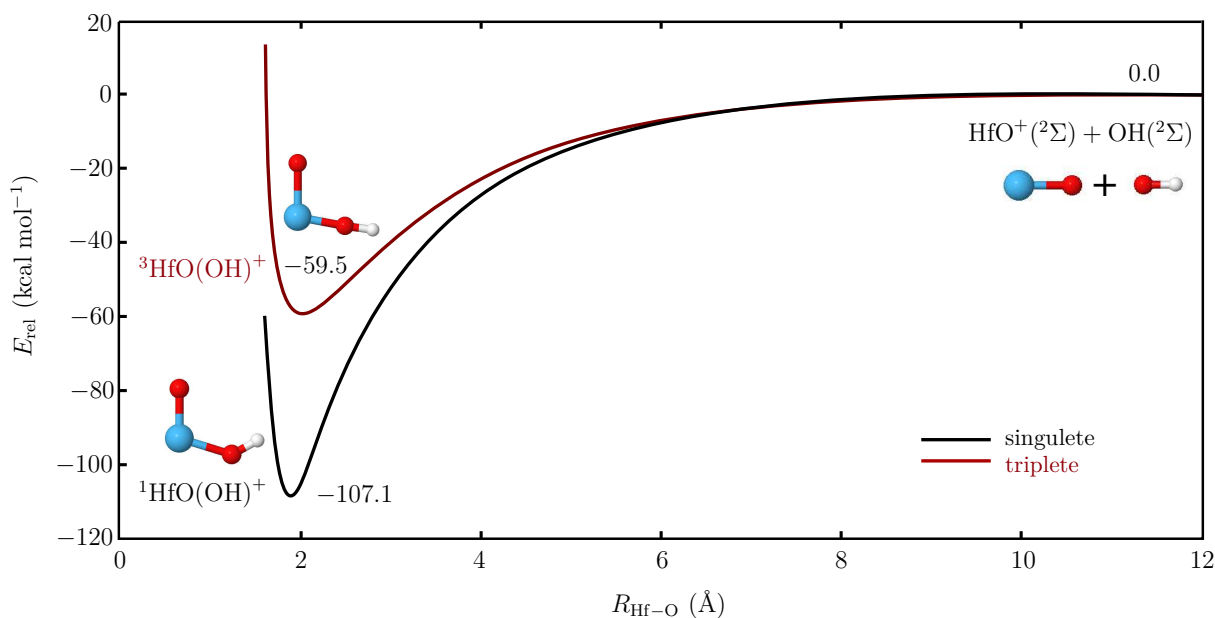
De acuerdo con las superficies de energía potencial obtenidas hasta el momento, la presencia de las especies  $^+\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$  y  $^+\text{HfO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$ , observadas experimentalmente, sólo puede entenderse en términos de la formación del ión  $^+\text{HfO}$ ; y de su interacción enlazante con otras especies en el medio. Como moléculas de agua e incluso, radicales hidroxilo [generados vía la reacción  $^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , por ejemplo]. Con el propósito de explorar esta posibilidad, por una parte se calcularon curvas de potencial para la aproximación lineal de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  al ión  $^+\text{HfO}$  (Figura 6.44); y por otra, curvas para la interacción atractiva  $^+\text{HfO} + \text{OH}$  (Figura 6.45). Por lo que se refiere a las primeras curvas, la Figura 6.44 muestra una representación esquemática para las superficies de energía potencial vinculadas a reacciones de adición sucesiva  $\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})_{j-1} + \text{H}_2\text{O}$  ( $j = 1 - 4$ ), que proceden a través del canal que emerge del estado basal doblete.



**Figura 6.44:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  $\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})_{j-1} + \text{H}_2\text{O}$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ). <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados doblete.



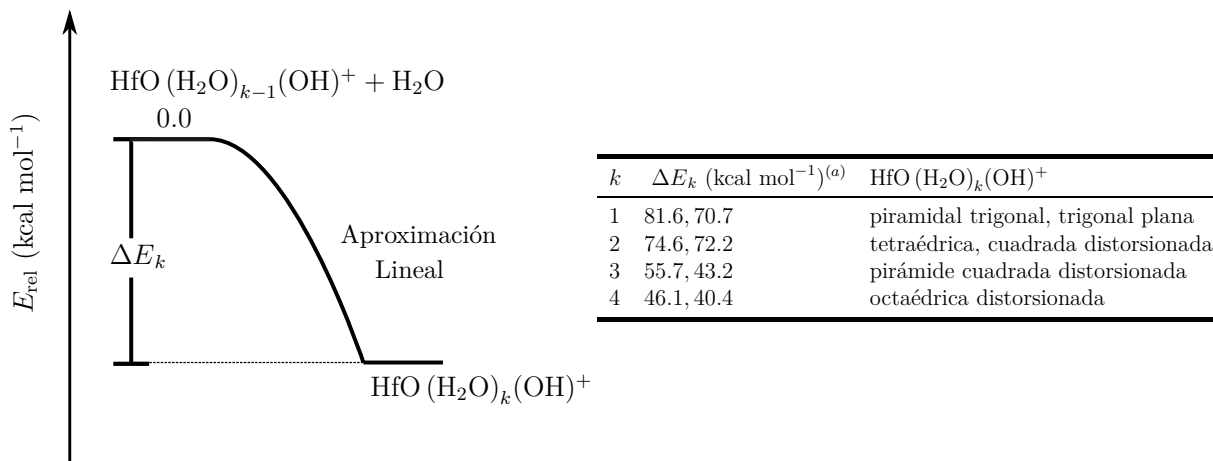
Se detectaron pozos de energía potencial profundos para las dos primeras adiciones de  $\text{H}_2\text{O}$ . La coordinación máxima se logra cuando dos ligandos de  $\text{H}_2\text{O}$  se unen al centro metálico de  $\text{HfO}^+$ . Todos los mínimos de energía corresponden a complejos de coordinación del tipo  ${}^2\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})_j$ . Según los datos de la Figura 6.44, las especies más estables corresponden al estado electrónico doblete de los complejos  ${}^2\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})$  y  ${}^2\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ . De modo que el perfil de reacción  $\text{HfO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow {}^2\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})$  de la Figura 6.44 es una trayectoria que permitiría explicar razonablemente la observación del complejo  ${}^2\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})$  en la distribución de productos. ¿Por qué entonces los complejos restantes  $\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})_{2-4}$  no se observan experimentalmente y los  ${}^+\text{HfO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$  sí? La razón de esto puede deberse a que los centros metálicos de los complejos  ${}^2\text{HfO}^+(\text{H}_2\text{O})_j$  y del propio  $\text{HfO}^+$  tienen la capacidad de enlazar un radical OH. La Figura 6.45, que muestra la curva de energía potencial CASPT2/TZVP para la interacción de aproximación lineal  $\text{HfO}^+ + \text{OH}$  pone de manifiesto este hecho. Se muestran en el gráfico los estados electrónicos ( ${}^1\text{A}$ ) y ( ${}^3\text{A}$ ) más bajos de  $\text{HfO}^+({}^2\Sigma) + \text{OH}({}^2\Sigma)$  a lo largo de la distancia internuclear  $\text{Hf} - \text{O}$  ( $R_{\text{Hf}-\text{O}}$ ). En cada una de estas curvas de potencial, se mantuvo fija  $R_{\text{Hf}-\text{O}}$ , mientras que las coordenadas nucleares restantes se optimizaron.



**Figura 6.45:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  $\text{HfO}(\text{OH})^+(\text{H}_2\text{O})_{j-1} + \text{H}_2\text{O}$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ). <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados doblete.

Observamos que ambas curvas exhiben un mínimo correspondiente al estado electrónico enlazante  $\text{HfO}(\text{OH})^+$  en una configuración angular. En particular, para el estado singulete se determinó un pozo de potencial más profundo ( $-107.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $R_{\text{Hf}-\text{O}} = 1.934 \text{ Å}$ ) que para el correspondiente triplete ( $-59.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $R_{\text{Hf}-\text{O}} = 1.789 \text{ Å}$ ). La importante estabilidad mostrada por este complejo para ambos estados electrónicos apunta entonces a que una mezcla de cationes  $\text{HfO}(\text{OH})^+$  singulete y triplete puede hallarse en el ambiente de reacción. Esto permitiría explicar la detección de complejos con fórmula  ${}^+\text{HfO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_0$  por parte de Cheng *et al.* [66]. Más aún, los complejos que resultan de la interacción de  $\text{HfO}(\text{OH})^+$  con nuevas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que se adicionan (proceso altamente favorable), también son significativamente estables (Figura 6.46). Se espera por tanto que complejos del tipo  $\text{HfO}(\text{OH})^+(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$  tengan suficiente estabilidad para ser formados y detectados tanto en estados electrónicos singulete como triplete. Con

lo cual, se racionalizaría la existencia de complejos con fórmula  ${}^+\text{HfO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$  en la distribución de productos encontrada experimentalmente. Todo lo referido anteriormente, y particularmente las curvas de energía potencial presentadas en las Figuras 6.45 y 6.46 podrían conjuntamente explicar la observación de cationes con fórmula  $\text{HfO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}^+$  para esta reacción en particular. En síntesis, sobre la base de nuestro estudio CASPT2, lo que estaría sucediendo es que el catión  $\text{HfO}^+$  (formado por reacciones tempranas) adiciona no solamente ligandos de  $\text{H}_2\text{O}$ , sino también radicales OH [generados en transformaciones como  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ] en procesos altamente exotérmicos.



**Figura 6.46:** Energética y geometría calculadas para los mínimos que resultan de las interacciones de aproximación lineal  ${}^2\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})_{k-1}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ). <sup>(a)</sup> Se dan los valores para los estados singulete y triplete, respectivamente.



# 7

## Conclusiones

### 7.1 Parte 1A. Trayectorias de baja energía encontradas para la activación de $\text{NH}_3$ y eliminación de $\text{H}_2$ por los complejos tipo Werner $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ y $\text{Os}$ )

La adición secuencial de moléculas de  $\text{NH}_3$  a los iones metálicos  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ru}^+$  y  $\text{Os}^+$  se investigó mediante cálculos CASSCF/CASPT2. Para los tres iones metálicos, las reacciones  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1 - 3$ ) producen el aducto de adición  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ . Sin embargo, las reacciones de los complejos tetracoordinados de los tres cationes llevaron a la formación de especies insertadas en el metal.

En el caso del hierro, la reacción tiene lugar mediante la adición oxidativa de  $\text{NH}_3$  al complejo  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$ . Para el rutenio y el osmio, los complejos de inserción surgen de la formación y recombinación de los fragmentos de radicales  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4(\text{H})]^+ + \text{NH}_2$  producidos por abstracción de hidrógeno.

Particularmente, para la reacción del catión  $\text{Os}^+$  con amoníaco se encuentran trayectorias que conducen a una segunda abstracción de H por el fragmento metálico; permitiendo que el sistema evolucione a los productos de eliminación de  $\text{H}_2$ . Todos los resultados obtenidos en el presente estudio son consistentes con las distribuciones de productos determinadas para estas reacciones mediante espectrometría de masas.

Las descripciones teóricas obtenidas para estas reacciones también permiten explicar las sutiles variaciones observadas en sus patrones cinéticos. Las reacciones del  $\text{NH}_3$  con estos complejos de máxima coordinación ocurren a lo largo de vías energéticamente favorables. Las interacciones metal-ligando determinan fuertemente los patrones de reactividad seguidos por estas interacciones.

## 7.2 Parte 1B. Exploración del potencial de los amino-complejos $M(\text{NH}_3)_n^+$ ( $M = \text{Zr}, \text{Re}$ ) para activar la molécula de $\text{NH}_3$

Las reacciones de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Zr}^+$  y  $\text{Re}^+$  se investigaron a través de cálculos CASSCF/-CASPT2 para explorar la competencia entre los canales que conducen a la formación de complejos de adición  $M(\text{NH}_3)_n^+$  y los que evolucionan a especies insertadas  $\text{H} - M(\text{NH}_3)_n - \text{NH}_2^+$ . Para cada ion, el canal más favorable que emerge de los reactivos  $M(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  procede hacia la formación del aducto  $M(\text{NH}_3)_{n+1}$ .

Para  $\text{Zr}^+$ , la reacción del complejo de máxima coordinación  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  con una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional conduce a la fácil escisión homolítica del enlace  $\text{N} - \text{H}$  para producir los fragmentos de radicales  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7(\text{H})^+ + \text{NH}_2$ . La recombinación de estas especies radicales evoluciona a los intermedios metálicos insertados, a través de los cuales los productos de eliminación de  $\text{H}_2$ :  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  y  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$  pueden obtenerse a lo largo de vías energéticas favorables.

Las reacciones correspondientes con  $\text{Re}^+$  evolucionan al producto de baja coordinación  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ . Este complejo no puede activar la molécula de  $\text{NH}_3$  ni mediante la adición oxidativa de la molécula de  $\text{NH}_3$  al centro metálico ni mediante la formación y recombinación de especies de radicales.

Las descripciones teóricas que surgen de esta investigación para las interacciones estudiadas son consistentes con los datos experimentales determinados por espectrometría de masas. De acuerdo con los resultados obtenidos de este estudio, la especie  $\text{Zr}(\text{NH})^+$  detectada para la interacción de  $\text{NH}_3$  con  $\text{Zr}^+$  solo podría obtenerse a partir del estado doblete excitado más bajo de los reactivos  $\text{Zr}^+ + \text{NH}_3$ . Esto sugiere que este estado electrónico del ion metálico podría ser energéticamente accesible en las condiciones en las que se realizaron las determinaciones.

De acuerdo con los resultados que surgen de la primera parte del estudio, la adición de moléculas de  $\text{NH}_3$  a los monocationes de transición  $M^+$  aumenta su potencial para abstraer un átomo de hidrógeno de una molécula de  $\text{NH}_3$  adicional al reducir el valor de la energía asociada a los fragmentos radicalarios que surgen de la abstracción de  $\text{H}$ .

La imagen obtenida del presente estudio sugiere que la adición sucesiva de moléculas de amoníaco al ión metálico juega un papel muy importante en la determinación de la distribución de productos observada para estas reacciones y en la reactividad mostrada por el fragmento metálico hacia la reacción de activación del enlace  $\text{N} - \text{H}$ .

Las determinaciones hechas por espectrometría de masas no permiten distinguir entre los productos que evolucionan a partir de la coordinación directa de moléculas de  $\text{NH}_3$  y aquellas especies insertadas  $\text{N} - \text{M} - \text{H}$  que surgen de la recombinación de las especies radicales.

Por lo tanto, el modelado explícito del efecto de las moléculas de  $\text{NH}_3$  en el ión metálico a través de cálculos químico-cuánticos representa una importante herramienta complementaria a las investigaciones experimentales sobre este tipo de interacciones, que permiten revelar aspectos del mecanismo seguido por las mismas.

## 7.3 Parte 2. Estudio teórico de las interacciones de H<sub>2</sub>O con los complejos de metales de transición M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (M = Ti, Zr, Hf)

### 7.3.1 Reacciones de moléculas de H<sub>2</sub>O con monocaciones de Ti<sup>+</sup>

Los perfiles de energía obtenidos en la presente investigación para la reacción <sup>+</sup>Ti + H<sub>2</sub>O pueden explicar satisfactoriamente la distribución de productos determinada en la referencia [66].

De acuerdo con los resultados que surgen de este estudio CASPT2, la obtención experimental del ión-óxido TiO<sup>+</sup>(<sup>2</sup>Σ) sólo podría racionalizarse en términos de una proporción más alta de la esperada del estado excitado del catión <sup>+</sup>Ti(<sup>2</sup>F) en la población inicial total de iones en las condiciones experimentales de trabajo. Así, una población significativa de este estado excitado del ión junto con la trayectoria de reacción calculada en la Figura 4 darían cuenta del producto detectado TiO<sup>+</sup>(<sup>2</sup>Σ).

Los canales que surgen de la formación y subsecuente recombinación de las especies radicales [H – Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + OH (Figura 6.31) representan hasta el momento las vías de reacción más favorables energéticamente para alcanzar los productos de orden superior <sup>4</sup>TiO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>+</sup> y <sup>2</sup>TiO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>+</sup>. En este sentido, se espera que los picos de espectrometría de masas vinculados con la presencia del fragmento TiO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>+</sup>, sean debidos a una mezcla de aductos de ambos estados electrónicos de espín.

La imagen obtenida del presente estudio sugiere que la adición sucesiva de moléculas de agua al ión metálico desempeña un papel crucial en la determinación de la distribución de los productos observados (principalmente de los de orden superior) en estas reacciones y en la reactividad mostrada por el fragmento metálico hacia la reacción de activación del enlace O – H del agua.

### 7.3.2 Reacciones de moléculas de H<sub>2</sub>O con monocaciones de Zr<sup>+</sup>

Los perfiles de energía obtenidos en la presente investigación para la reacción <sup>+</sup>Zr + H<sub>2</sub>O explican satisfactoriamente la distribución de productos determinada en la referencia [66].

De acuerdo con los resultados que surgen de este estudio CASPT2, la obtención experimental del ión-óxido ZrO<sup>+</sup>(<sup>2</sup>Σ) sólo podría racionalizarse en términos de una proporción más alta de la esperada del estado excitado del catión <sup>+</sup>Zr(<sup>2</sup>D) en la población inicial total de iones en las condiciones experimentales de trabajo. Así pues, una población significativa de este estado excitado del ión junto con la trayectoria de reacción calculada en la Figura 6.34 darían cuenta del producto detectado ZrO<sup>+</sup>(<sup>2</sup>Σ).

Los canales que surgen de la formación y subsecuente recombinación de los radicales [H – Zr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> + OH (Figuras 6.36-6.38) representan la vías de reacción más favorables para alcanzar los productos de orden superior <sup>4</sup>ZrO<sub>2</sub>H(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup> y <sup>2</sup>ZrO(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup>.

La imagen obtenida del presente estudio sugiere que la adición sucesiva de moléculas de agua al ión metálico desempeña un papel crucial en la determinación de la distribución de los productos observados en estas reacciones y en la reactividad mostrada por el fragmento metálico hacia la reacción de activación del enlace O – H del agua.

### 7.3.3 Reacciones de moléculas de H<sub>2</sub>O con monocaciones de Hf<sup>+</sup>

Los perfiles de energía obtenidos en la presente investigación para la reacción  ${}^+\text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$  pueden explicar satisfactoriamente la totalidad de la distribución de productos determinada en la referencia [66].

De acuerdo con los resultados que surgen de este estudio CASPT2, la obtención experimental del ión-óxido  $\text{HfO}^+({}^2\Sigma)$  sólo podría racionalizarse en términos de un mecanismo bimolecular. La evolución del sistema a través de esta vía que emerge del estado fundamental implicaría superar en algún trayecto de la reacción una barrera energética de aproximadamente  $35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . La reacción de moléculas de H<sub>2</sub>O con monocaciones de Hf<sup>+</sup> es un claro ejemplo de una transformación química en la que se da una fuerte competencia entre mecanismos de adición oxidante y de radicales libres. Los cálculos CASPT2 de la presente contribución muestran que para el caso de las reacciones  $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , después de la formación del aducto estable de máxima coordinación directa  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4$ , el canal de adición oxidante será el que domine. Ya que es el más favorable energéticamente (aún cuando la formación de radicales también es asequible). Una vez alcanzado el producto de este primer canal de inserción, el complejo,  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ , éste es capaz de escindir homolíticamente el enlace O – H de una molécula de H<sub>2</sub>O adicional para formar radicales. La inminente recombinación de tales fragmentos formados por la ruta del estado basal, permite finalmente alcanzar el producto superior de la reacción; la especie  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ . En este sentido, los perfiles calculados para esta reacción apuntan a la existencia de un mecanismo mixto que tiene lugar primero vía adición oxidativa y luego por formación/recombinación de radicales libres. Esta combinación mecanística resulta única en relación con los demás sistemas reactivos investigados en esta investigación.

La observación de los complejos restantes con fórmula  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})$  y  ${}^+\text{HfO}_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0-3}$  en la distribución de productos encontrada en espectrometría de masas también pudo racionalizarse. De acuerdo con nuestro estudio CASPT2, lo que sucede es que el catión  $\text{HfO}^+$  (formado por reacciones tempranas) es capaz de adicionar no solamente ligandos de H<sub>2</sub>O, sino también radicales OH [generados en transformaciones como  ${}^+\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ] en procesos altamente exotérmicos.

## 7.4 Perspectivas

Las interacciones metal-ligando determinan fuertemente los patrones de reactividad seguidos por estas interacciones. Con suerte, podrían inspirar futuros estudios sobre la activación de moléculas pequeñas por complejos de metales de transición y modelos enzimáticos bioinorgánicos.



## Correlación Electrónica

Se dice que el movimiento de dos partículas no está correlacionado estadísticamente si la función de distribución de probabilidad del par se expresa como el producto de las funciones de distribución para las partículas individuales [238]:

$$P_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = P_1(\mathbf{x}_1) P_2(\mathbf{x}_2). \quad (\text{A.1})$$

Cuando la relación anterior no se cumple, decimos que las partículas están estadísticamente correlacionadas. Si las partículas son distinguibles, entonces  $P_1(\mathbf{x})$  y  $P_2(\mathbf{x})$  pueden diferir entre sí y  $P_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  puede ser diferente para cada par de partículas. Los electrones, sin embargo, son indistinguibles, y por lo tanto, para cada par de electrones tenemos que

$$P_1(\mathbf{x}) = P_2(\mathbf{x}) = \frac{1}{N} \rho(\mathbf{x}), \quad (\text{A.2})$$

$$P_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (\text{A.3})$$

donde  $\rho(\mathbf{x})$  es la densidad electrónica y  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es la densidad de pares:

$$\rho(\mathbf{x}) = N \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (\text{A.4})$$

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int d\mathbf{x}_3 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (\text{A.5})$$

$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es la probabilidad de encontrar de manera simultánea un electrón en la posición  $\mathbf{x}_1$  y otro electrón en la posición  $\mathbf{x}_2$ . Puesto que los electrones son contables, si hay un electrón en  $\mathbf{x}_1$  entonces sólo pueden haber  $N-1$  electrones en  $\mathbf{x}_2$  y  $\rho_2$  integra para  $N(N-1)$ . Así, en un sistema N-electrónico, los electrones están estadísticamente no correlacionados si [239]

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2). \quad (\text{A.6})$$

Obsérvese que  $\mathbf{x}$  es una coordenada generalizada,  $\mathbf{x} = (x, y, z, \sigma)$ .

## A.1 Energía de Correlación

La evaluación precisa y cuantitativa de las estructuras y energías de las moléculas a partir de primeros principios ha sido siempre una de las grandes metas de la química cuántica. El obstáculo que impide alcanzar tan ambicioso objetivo es la presencia de fuentes de error en los cálculos *ab initio* de estructura electrónica molecular que incluyen [100]: (1) despreciar la *correlación electrónica* o un tratamiento deficiente de la misma, (2) el truncamiento del conjunto de funciones de base, (3) ignorar los efectos relativistas, y (4) desviaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer. Dado que las desviaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer y los efectos relativistas son por lo general insignificantes para el estado fundamental de las moléculas, en cálculos de moléculas sin átomos pesados, (1) y (2) son las principales fuentes de error dominantes.

Típicamente, un modelo orbital tal como la teoría de HF proporciona la mayor parte ( $\sim 99\%$ ) de la energía total de la molécula. Sin embargo, el componente de la energía restante en este modelo, que resulta de despreciar la correlación entre electrones con distintas coordenadas de espín, es crucial para la adecuada descripción de la formación y rompimiento de enlaces químicos. Convencionalmente, la **energía de correlación electrónica** se define como la diferencia entre el valor propio exacto del Hamiltoniano no relativista y la energía de HF no relativista calculada con un conjunto de base completo [240]:

$$E_{\text{correlación}} \equiv E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}^{\infty}. \quad (\text{A.7})$$

## A.2 Correlación Dinámica y Estática

La existencia de  $E_{\text{correlación}}$  no nula se atribuye a la incapacidad de la teoría de HF de describir las correlaciones instantáneas entre los movimientos de los electrones a corta distancia interelectrónica (recordemos que en el modelo de HF, el orbital que describe el movimiento de un electrón dado se determina en un campo promedio de los otros electrones del sistema). Esta fuente de  $E_{\text{correlación}}$  se llama **correlación dinámica** [241].

Hay una segunda razón por la que  $E_{\text{HF}}$  puede diferir de  $E_{\text{exacta}}$ : en algunas situaciones, la función de onda monodeterminantal de HF (o monoconfiguracional de UHF para sistemas de capa abierta) es una representación pobre del estado del sistema, ocasionando que  $E_{\text{HF}}$  se desvíe considerablemente del valor propio exacto del Hamiltoniano no relativista  $E_{\text{exacta}}$ , y en consecuencia, haciendo  $E_{\text{correlación}}$  sustancial. Esta contribución a la  $E_{\text{correlación}}$  suele denominarse **correlación estática** (también llamada **no dinámica** o de **cuasi degeneración**). La correlación estática ocurre en situaciones donde varias funciones de configuración electrónicas son cercanas en energía como consecuencia de que todas ellas se construyen a partir de la ocupación de un conjunto de orbitales degenerados o cuasidegenerados.

Para hacer frente a la correlación estática y obtener una descripción cualitativamente correcta de la estructura electrónica, se sustituye el único determinante de Slater (o única CSF) utilizado en el método de HF por una expansión lineal de CSFs que contribuyen de manera significativa a la función de onda, es decir, los efectos de correlación estática pueden ser tratados usando funciones de onda multiconfiguracionales. Para tratar la correlación dinámica por su parte, es adecuado el uso de métodos tales como: interacción de configuraciones, cúmulos acoplados, teoría de perturbaciones e incluso la teoría de fun-



cionales de la densidad. La combinación de las funciones de onda multiconfiguracionales con la teoría de perturbaciones a segundo orden fue el enfoque utilizado en este trabajo de tesis para recuperar la correlación dinámica.

Pese a que la partición de la correlación electrónica en dinámica y estática no es del todo clara, pues carece de una justificación teórica precisa, ambos efectos de correlación en moléculas difieren cualitativamente en que, la correlación estática se utiliza para describir efectos de correlación que surgen de la separación en el espacio de un par de electrones (de hecho, esta separación da lugar a que varias configuraciones electrónicas estén cercanas en energía, situación que la función de onda de HF es incapaz de describir), mientras que los efectos de correlación dinámica describen la situación en la que interactúan instantáneamente dos electrones a una distancia interelectrónica corta. Algunos sistemas para los cuales se presenta correlación estática son los compuestos que contienen átomos de metales de transición, especies que tienen capa abierta, o varias estructuras de resonancia aceptables, moléculas con enlaces múltiples, estados de transición y estados excitados [111].

Los efectos de correlación electrónica, tal como se han definido anteriormente, no son directamente observables. La correlación electrónica no es una perturbación que pueda “activarse” o “desactivarse” para disponer de alguna consecuencia física analizable; más bien, es una medida de los errores inherentes a la teoría de HF.



# B

## Segunda Cuantización

En la descripción de métodos multiconfiguracionales, tanto las funciones de onda como los operadores (que actúan sobre éstas), se representan sobre la base del formalismo matemático conocido como **segunda cuantización**<sup>†</sup> [242] introducido por Paul M. Dirac. Éste se refiere al uso de combinaciones lineales de funciones que pertenecen a un espacio vectorial, llamado el *espacio de Fock* [243]. Dicho espacio consta de todas las funciones de onda con 0, 1, 2, ... partículas que pueden formarse a partir de un conjunto dado de funciones de base mono-electrónicas. Para nuestros propósitos, asumiremos que tales partículas son electrones. Resulta claro que el conjunto de base puede ser infinito en el tratamiento formal, pero es, evidentemente, finito en los cálculos prácticos. Dentro de la formulación de segunda cuantización, la función de onda única con 0 electrones representa el *estado vacío* ( $|\text{vac}\rangle$ ), a partir del cual, todos los demás estados se definen por medio del uso de operadores de creación.

### B.1 El Espacio de Fock

Supóngase que se cuenta con un conjunto de base de  $M$  espín-orbitales ortonormales  $\{\phi_P(\mathbf{x})\}$ ; donde la coordenada generalizada  $\mathbf{x}$  representa colectivamente la coordenada espacial  $\mathbf{r}$  y la coordenada de espín  $\sigma$  del electrón. Cada  $\phi_{P_i}$  de este conjunto bien podría describir un estado físicamente aceptable de un electrón, o podría ser simplemente una función de base computacionalmente conveniente. En cualquier caso, podemos formar un conjunto de  $(2^M - 1)$  *determinantes de Slater (SDs)* a partir de estos espín-orbitales.

---

<sup>†</sup>Al efectuar manipulaciones con un conjunto base compuesto por determinantes de Slater, se da con frecuencia la situación de enfrentarnos con un inmenso número de elementos de matriz que incluyen operadores de uno y dos electrones. A este respecto, por medio de integrales mono y bielectrónicas, las reglas de Condon-Slater cumplen la función de expresar estos elementos de matriz en **primera cuantización** [100]. A pesar de ser poco intuitiva, la herramienta básica de segunda cuantización es fundamentalmente equivalente a las reglas de Condon-Slater y se caracteriza por poseer mayor simplicidad.

Podríamos construir por ejemplo, un SD normalizado para  $N$  electrones:

$$|\phi_{P_1}\phi_{P_2}\cdots\phi_{P_N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{P_1}(\mathbf{x}_1) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_1) \\ \phi_{P_1}(\mathbf{x}_2) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{P_1}(\mathbf{x}_N) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

Por su parte, cada SD de ese conjunto de  $2^M - 1$ , está representado en un espacio vectorial abstracto denominado **espacio de Fock** por un *vector de número de ocupación*  $|\mathbf{k}\rangle$  [244],

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_M\rangle, \quad k_P = \begin{cases} 1 & \text{si } \phi_P \text{ está ocupado} \\ 0 & \text{si } \phi_P \text{ está desocupado} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Así pues, el número de ocupación  $k_P$  toma el valor 1 si  $\phi_P$  está presente en el determinante y 0 si está ausente. Existe una correlación uno a uno entre los SDs (con los espín-orbitales en orden canónico) y los vectores de número de ocupación del espacio de Fock, una vez fijada la base de espín-orbitales [245]. Por ello, una buena parte de la terminología asociada a los SDs es empleada también para los vectores de número de ocupación. Sin embargo, es preciso puntualizar que los vectores de número de ocupación no son SDs. En contraste con los SDs, los vectores de número de ocupación no poseen estructura espacial alguna, tan sólo son elementos de un espacio vectorial abstracto. El espacio de Fock así concebido, puede entonces manipularse como se haría con cualquier espacio vectorial estándar en el que esté definido el producto interno de dos vectores [244]. Así por ejemplo, para dos vectores o estados arbitrarios en el espacio de Fock,

$$|\mathbf{c}\rangle = \sum_j c_j |\mathbf{j}\rangle, \quad (\text{B.3})$$

$$|\mathbf{d}\rangle = \sum_j d_j |\mathbf{j}\rangle, \quad (\text{B.4})$$

el producto interior está dado por

$$\langle \mathbf{c} | \mathbf{d} \rangle = \sum_{ij} c_i^* \langle \mathbf{i} | \mathbf{j} \rangle d_j = \sum_i c_i^* d_i. \quad (\text{B.5})$$

Así mismo, la resolución de la identidad se puede escribir de la manera usual como

$$1 = \sum_j |\mathbf{j}\rangle \langle \mathbf{j}| \quad (\text{B.6})$$

donde la suma se extiende sobre el conjunto completo de vectores de número de ocupación para todos los números de electrones. Cuando el estado de vacío  $|\text{vac}\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_M\rangle$  es añadido al conjunto de  $2^M - 1$  vectores de número de ocupación de la ecuación (B.2), se obtiene una base ortonormal para el espacio de Fock  $2^M$ -dimensional.

## B.2 La Creación y Aniquilación de Electrones

En tanto que la formulación común de la mecánica cuántica representa los estados por funciones de onda y los observables por operadores, el formalismo de segunda cuantización, representa ambos, estados y observables, en términos de operadores: los operadores de creación y aniquilación [246]. Partiendo de los operadores de creación y aniquilación,

se construyen funciones de onda antisimétricas y los operadores de la mecánica cuántica (en su representación de segunda cuantización por supuesto). Esta descripción unificada de estados y observables en términos de un conjunto elemental único de operadores de creación y aniquilación reduce gran parte de la manipulación formal de la mecánica cuántica a simple álgebra, permitiéndonos desarrollar las relaciones importantes de una manera elegante. Más aún, con este formalismo de cuantización, las funciones de base multi-partícula, usualmente SDs o funciones de configuración de estado (CSFs), se representarán de una manera más conveniente para su implementación computacional en códigos químico-cuánticos [247]. En síntesis, *en segunda cuantización todos los operadores y estados pueden construirse a partir de un conjunto único de operadores elementales de creación y aniquilación*. En esta sección presentamos estos operadores y exploramos sus propiedades fundamentales.

Antes de proceder a definir los operadores de creación y aniquilación, introduzcamos un estado de referencia representado por un SD (la función de onda de Hartree-Fock, por ejemplo) compuesto por  $N$  espín-orbitales ortonormales, donde  $N$  es el número de electrones. Denotaremos a esta función como  $|\Phi_0\rangle$ , y la representaremos en el espacio de Fock por un vector de número de ocupación  $|0\rangle = |\Phi^N(k_1, k_2, \dots, k_M)\rangle$ . Esta última notación significa que tenemos un vector de número de ocupación normalizado de  $N$  electrones, y entre paréntesis damos la lista de ocupación ( $k_P = 0, 1$ ) para los  $M$  espín-orbitales ortonormales considerados en la base. Esto simplemente indica cuáles espín-orbitales están presentes en el determinante  $|\Phi_0\rangle$  ( $k_P = 1$ ), y cuáles ausentes ( $k_P = 0$ ). De aquí que  $\sum_{P=1}^M k_P = N$ . El subíndice 0 en  $|\Phi_0\rangle$  advierte que estamos considerando una aproximación mono-determinantal del *estado basal*.

Consideremos ahora operadores que modifican el número de electrones en el sistema. Definimos el *operador de creación*<sup>‡</sup>  $\hat{a}_P^\dagger$  asociado con el electrón que ocupará el espín-orbital  $\phi_P$  y el *operador de aniquilación*  $\hat{a}_P$  del electrón que abandona el espín-orbital  $\phi_P$  como sigue [249]:

$$\hat{a}_P^\dagger |\Phi^N(\dots k_P \dots)\rangle = \theta_P (1 - k_P) |\Phi^{N+1}(\dots 1_P \dots)\rangle, \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{a}_P |\Phi^N(\dots k_P \dots)\rangle = \theta_P k_P |\Phi^{N-1}(\dots 0_P \dots)\rangle, \quad (\text{B.8})$$

donde  $\theta_P = (-1)^{\sum_{j < P} k_j}$ . El símbolo  $1_P$  significa que el espín-orbital  $\phi_P$  está presente en el determinante de Slater correspondiente, mientras que  $0_P$  significa que este espín-orbital se encuentra vacío, es decir, no está presente en el determinante de Slater. Los factores  $(1 - k_P)$  y  $k_P$  garantizan una propiedad importante de estos operadores, a saber, *cualquier intento de crear un electrón en un espín-orbital ya ocupado nos da cero, de igual modo, cualquier intento de aniquilar un electrón en un espín-orbital vacío también da cero*.

Se puede demostrar fácilmente<sup>§</sup>, que (como sugiere el símbolo)  $\hat{a}_P^\dagger$  es simplemente el operador adjunto de  $\hat{a}_P$ .

<sup>‡</sup>Richard Feynman, a modo de broma plantea en su libro *Mecánica Cuántica e Integrales de Trayectoria* [248], que no podía terminar de entender el sentido de los operadores que cambian el número de electrones de un sistema dado, “... si se crea o aniquila un electrón, ¿qué pasa con la electroneutralidad del sistema?...” Felizmente, estos operadores siempre actúan en pares creador-aniquilador.

<sup>§</sup>*Demostración*. Tomemos dos vectores de número de ocupación  $|\mathbf{k}\rangle = |\dots 1_P \dots\rangle$  y  $|\mathbf{m}\rangle = |\dots 0_P \dots\rangle$ , de manera que ambos tengan idénticas ocupaciones de los restantes espín-orbitales. Escribamos la condición de normalización para  $|\mathbf{m}\rangle$  de la siguiente manera:  $1 = \langle \mathbf{m} | \theta_P \hat{a}_P |\mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \mathbf{m} | \hat{a}_P |\mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \hat{a}_P^\dagger \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle$ , donde  $\hat{a}_P^\dagger$  ha sido usado para denotar al operador adjunto de  $\hat{a}_P$ ,  $\theta_P$  aparece para compensar la  $\theta_P$  producida por el operador de aniquilación. Por otra parte, a partir de la condición de normalización de  $|\mathbf{k}\rangle$  vemos que  $1 = \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \hat{a}_P^\dagger \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle$ . Por lo tanto,  $\theta_P \langle \hat{a}_P^\dagger \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \hat{a}_P \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle$  o  $\hat{a}_P^\dagger = \hat{a}_P^\dagger$ , que es lo que se quería demostrar.

Los operadores anteriores tienen las siguientes propiedades fundamentales llamadas *relaciones de anticonmutación*:

$$[\hat{a}_P, \hat{a}_Q]_+ = 0, \quad (\text{B.9})$$

$$[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q^\dagger]_+ = 0, \quad (\text{B.10})$$

$$[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q]_+ = \delta_{PQ}, \quad (\text{B.11})$$

donde el símbolo  $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$  es llamado el *anticonmutador*<sup>¶</sup>. A partir de estas relaciones simples, se deducen todos los resultados de la teoría de segunda cuantización esenciales para una eficiente descripción de sistemas electrónicos en el límite no relativista.

## B.3 Operadores en Segunda Cuantización

Los valores esperados mecanocuánticos corresponden a observables y por tanto, deben ser independientes de la representación que demos a los operadores y estados. En vista de que los valores esperados se expresan como sumas de elementos de matriz de operadores [250], exigimos que el elemento de matriz de un operador en segunda cuantización entre dos vectores de número de ocupación sea igual a su contraparte en primera cuantización. De allí pues, que un operador en el espacio de Fock se construya requiriendo que sus elementos de matriz entre dos vectores de número de ocupación sean iguales que los correspondientes elementos de matriz entre dos SDs de un operador de primera cuantización [244].

Recordemos que los elementos de matriz entre SDs dependen de la forma espacial de los espín-orbitales. Puesto que los vectores de número de ocupación son independientes de la forma espacial de los espín-orbitales, concluimos pues, que los operadores de segunda cuantización deben depender de la forma espacial de los espín-orbitales (a diferencia de sus contrapartidas de primera cuantización).

Los operadores de creación y aniquilación pueden ser utilizados para representar operadores de uno y dos electrones. Como comprobaremos más adelante, los elementos de matriz de operadores de segunda cuantización entre dos vectores de número de ocupación concuerdan exactamente con las reglas de Condon-Slater [251].

### B.3.1 Operadores Monoelectrónicos

Sea el operador  $\hat{F}^{\text{FQ}} = \sum_i \hat{h}^{\text{FQ}}(i)$  la suma de los operadores monoelectrónicos<sup>||</sup>  $\hat{h}^{\text{FQ}}(i)$  que actúan sobre funciones de las coordenadas del electrón  $i$ , donde el superíndice FQ indica que estamos trabajando en la representación de primera cuantización. Entonces, la regla I de Condon-Slater establece que para el SD  $|\Phi_0\rangle$  de espín-orbitales ortogonales  $\phi_{P_i}$ , el elemento de matriz  $\langle \Phi_0 | \hat{F}^{\text{FQ}} | \Phi_0 \rangle = \sum_i h_{ii}$ , donde  $h_{ij} = \langle \phi_i | \hat{h}^{\text{FQ}}(i) | \phi_j \rangle$ . El análogo de  $\hat{F}^{\text{FQ}}$

<sup>¶</sup>Las fórmulas (B.9), (B.10) y (B.11), son válidas bajo la suposición de que los espín-orbitales son ortonormales. Si esta suposición no es verdadera, sólo el último anticonmutador cambia a la forma  $[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q]_+ = S_{PQ}$  donde  $S_{PQ}$  representa la integral de traslape de los espín-orbitales  $\phi_P$  y  $\phi_Q$ .

<sup>||</sup>Algunos ejemplos son el operador de energía cinética, el operador de atracción nuclear, la interacción con el campo externo o el momento multipolar.

en segunda cuantización tiene la estructura

$$\hat{F} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j. \quad (\text{B.12})$$

La suma se extiende sobre todos los pares de espín-orbitales para asegurar la mayor flexibilidad posible en la descripción y por tanto, el operador  $\hat{F}$  es independiente del número de electrones del sistema. El orden de los operadores de creación y aniquilación en cada término, asegura que el operador monoeléctrico  $\hat{F}$  produce cero cuando se hace actuar sobre el estado vacío. Comprobemos entonces, si la evaluación del elemento de matriz  $\langle 0|\hat{F}|0\rangle$  (recordemos que el vector de número de ocupación  $|0\rangle$  representa al SD  $|\Phi_0\rangle$  en el espacio de Fock) coincide con la regla primera de Condon-Slater. Para ello, insertemos pues  $\hat{F} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$  en  $\langle 0|\hat{F}|0\rangle$ , tenemos

$$\langle 0|\hat{F}|0\rangle = \left\langle 0 \left| \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \right| 0 \right\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle 0|\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j|0\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \delta_{ij} = \sum_i h_{ii}, \quad (\text{B.13})$$

que es consistente.

Por otra parte, analicemos qué pasa con la regla II de Condon-Slater (los SDs  $|\Phi_0\rangle$  y  $|\Phi_1\rangle$  difieren en un sólo espín-orbital: el espín-orbital  $i$  en  $|\Phi_0\rangle$  es reemplazado por el espín-orbital  $i'$  en  $|\Phi_1\rangle$ ). Tenemos

$$\langle 0|\hat{F}|1\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle 0|\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j|1\rangle = h_{i'i}. \quad (\text{B.14})$$

De este modo, vemos que el operador de la forma  $\hat{F} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$  asegura la equivalencia con todas las reglas de Condon-Slater\*\* para elementos de matriz que involucran operadores monoeléctricos.

### B.3.2 Operadores Bielectrónicos

Podemos utilizar simultáneamente, los operadores de creación y aniquilación para representar los operadores bielectrónicos  $\hat{G}^{\text{FQ}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}^{\text{FQ}}(i, j)$ . En la gran mayoría de los casos  $\hat{g}^{\text{FQ}}(i, j) = 1/r_{ij}$  y  $\hat{G}^{\text{FQ}}$  toma la siguiente forma en segunda cuantización:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l. \quad (\text{B.15})$$

Nótese que aquí las integrales bielectrónicas  $\langle ij|kl\rangle$  aparecen explícitamente y que la forma del operador es independiente del número de electrones.

La prueba de la regla I de Condon-Slater para el caso bielectrónico se basa en la siguiente cadena de igualdades:

$$\begin{aligned} \langle 0|\hat{G}|0\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle 0|\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l|0\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0|\hat{a}_k \hat{a}_l 0\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} [\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle], \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

---

\*\*Si los vectores de número de ocupación  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  se diferencian en más de un espín-orbital, obtendríamos cero al evaluar los respectivos elementos de matriz monoeléctricos.

debido a que la integral de traslape  $\langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_k \hat{a}_l 0 \rangle$  de los dos vectores  $\hat{a}_i \hat{a}_j |0\rangle$  y  $\hat{a}_k \hat{a}_l |0\rangle$  es no nula solamente en los dos casos: (i) si  $i = k$ ,  $j = l$  o (ii) si  $i = l$ ,  $j = k$  (entonces el signo tiene que cambiar). Esto es también lo que resulta de las reglas de Condon-Slater.

Para la regla II de Condon-Slater tenemos (en lugar del espín-orbital  $i$  en  $|\Phi_0\rangle$  tenemos el espín-orbital  $i'$  en  $|\Phi_1\rangle$ ):

$$\langle 0 | \hat{G} | 1 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{Ijkl} \langle Ij | kl \rangle \langle 0 | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l | 1 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{Ijkl} \langle Ij | kl \rangle \langle \hat{a}_I \hat{a}_j 0 | \hat{a}_k \hat{a}_l 1 \rangle, \quad (\text{B.17})$$

donde se ha introducido el índice de suma  $I$  con el fin de no confundir con el espín-orbital  $i$ . En la integral de traslape  $\langle \hat{a}_I \hat{a}_j 0 | \hat{a}_k \hat{a}_l 1 \rangle$  los conjuntos de espín-orbitales ocupados de los vectores  $\hat{a}_I \hat{a}_j |0\rangle$  y  $\hat{a}_k \hat{a}_l |1\rangle$  tienen que ser idénticos, de lo contrario, la integral será igual a cero. Sin embargo, en  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  ya se tiene una diferencia de un espín-orbital. Para que la integral sobreviva, ha de satisfacerse al menos una de las siguientes condiciones:

- $I = i$  y  $k = i'$  (y entonces  $j = l$ ),
- $j = i$  y  $k = i'$  (y entonces  $I = l$ ),
- $I = i$  y  $l = i'$  (y entonces  $j = k$ ),
- $j = i$  y  $l = i'$  (y entonces  $I = k$ ).

En consecuencia, teniendo en cuenta los casos anteriores, en la ecuación (B.17) nos queda

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{G} | 1 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_j 1 \rangle + \frac{1}{2} \sum_l \langle li | i'l \rangle \langle \hat{a}_l \hat{a}_i 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_l 1 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_j \hat{a}_{i'} 1 \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \langle ki | ki' \rangle \langle \hat{a}_k \hat{a}_i 0 | \hat{a}_k \hat{a}_{i'} 1 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_l \langle li | i'l \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \langle ki | ki' \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ji | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle + \frac{1}{2} \sum_j \langle ji | ji' \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle + \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle \\ &= \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \sum_j \langle ij | ji' \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

al pasar del cuarto al quinto miembro en la ecuación (B.18) simplemente hemos intercambiado las coordenadas de los electrones 1 y 2. Nótese que las integrales de traslape

$$\langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_j 1 \rangle = \langle \hat{a}_k \hat{a}_i 0 | \hat{a}_k \hat{a}_{i'} 1 \rangle = 1, \quad (\text{B.19})$$

debido a que los vectores  $\hat{a}_i |0\rangle$  y  $\hat{a}_{i'} |1\rangle$  son idénticos. Con base en las relaciones básicas de anticonmutación también tenemos que

$$\langle \hat{a}_l \hat{a}_i 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_l 1 \rangle = \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_j \hat{a}_{i'} 1 \rangle = -1. \quad (\text{B.20})$$

Así pues, la ecuación (B.18) reproduce correctamente la regla II de Condon-Slater:

$$\langle 0 | \hat{G} | 1 \rangle = \sum_j [\langle ij | i'j \rangle - \langle ij | ji' \rangle]. \quad (\text{B.21})$$

Para concluir, diremos que, efectivamente, la definición de los operadores de creación y aniquilación y las relaciones básicas de anticonmutación son equivalentes a las reglas familiares de Condon-Slater. Esto es de suma importancia, ya que nos abre la posibilidad de trabajar cómodamente con un conjunto de base conformado por SDs (o sus combinaciones lineales), habida cuenta de que todas las integrales que implican SDs se pueden transformar fácilmente en integrales de uno y dos electrones.





# C

## Parámetros geométricos

**Tabla C.1:** *Parámetros geométricos principales obtenidos a nivel CASSCF para los estados estacionarios localizados.*

Complejo	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia(s) M – N/(Å)	Ángulo(s) N – M – N/(Grados)
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	6	Lineal	2.183	
	4	Lineal	2.107	
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6	Angular	2.204	91.0
	4	Lineal	2.050	179.2
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Forma de T	2.072, 2.297	97.3, 98.3
Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4	Balancín	2.103, 2.319	167.5, 85.6
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	4	Lineal	2.203	
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4	Lineal	2.177	179.7
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Forma de T	2.233, 2.379	96.0, 97.4
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4	Tetraédrica distorsionada	2.333	137.2
Os(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	6	Lineal	2.370	
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6	Angular	2.389	89.1
	4	Lineal	2.155	179.0
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Forma de T	2.159	93.5, 92.6
Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4	Balancín	2.175, 2.461	172.0, 87.4
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> )	4	Lineal	2.324	
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	Lineal	2.361	179.688
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4	Triangular distorsionada	2.404, 2.447	165.542, 113.843
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	4	Cuadrado Plano	2.430	95.047, 86.62
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	4	Pirámide Cuadrada	2.448	90.042, 87.161
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	4	Octaédrica	2.436, 2.426	86.921, 89.738
<sup>4</sup> Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	4	Octaédrica Coronada	2.495, 2.471	77.920, 90.216

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia(s) M – N (NH <sub>3</sub> )/(Å)	Distancia M – N (NH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia M – H/(Å)	Ángulo (H <sub>3</sub> )N – M – N(H <sub>3</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>3</sub> )N – M – N(H <sub>2</sub> )/(Grados)
Fe (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) (H) <sup>+</sup>	4	Bipiramidal Trigonal	2.208, 2.174	1.994	1.661	92.9, 92.8	169.5, 93.8
Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sup>+</sup>	4	Piramidal Cuadrada	2.462, 2.310		1.663	91.177, 89.4	
	2	Piramidal Cuadrada	2.775		1.608	90.0	
Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) (H) <sup>+</sup>	4	Piramidal Cuadrada distorsionada	2.157, 2.320	2.380	1.660	90.789, 91.9	98.5, 83.8
	2	Piramidal Cuadrada distorsionada	2.140, 2.208	1.921	1.614	91.0, 91.6	174.1, 88.3
Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) (H) (H) <sup>+</sup>	4	Octaédrica distorsionada	2.123, 2.830	2.007	1.606, 1.669	91.7	94.3, 93.4
Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sup>+</sup>	4	Piramidal Cuadrada	2.162		1.828	89.2	
	2	Piramidal Cuadrada	2.180		1.626	90.0	
Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) (H) <sup>+</sup>	4	Octaédrica	2.167, 2.575	2.042	1.752	90.1, 89.9	93.1, 87.7
Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) (H) (H) <sup>+</sup>	4	Octaédrica distorsionada	2.132, 2.309	2.027	1.608, 1.706	91.6, 91.8	90.7, 96.0
	2	Octaédrica distorsionada	2.132, 2.309	2.026	1.608, 1.706	91.5, 91.8	90.6, 96.1
Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H) (H) <sup>+</sup>	4	Octaédrica distorsionada	2.141, 2.119	2.306, 2.026	1.697, 1.626	175.8	91.0, 89.2
<sup>2</sup> TS <sub>45</sub>	2	-	2.099, 2.156	2.040, 1.998	2.391, 2.393	91.1, 91.2	89.3, 90.3
Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	Bipiramidal Trigonal	2.156, 2.241	1.991, 2.241		90.9, 90.9	89.2, 89.3
<sup>4</sup> TS <sub>45</sub>	4	Octaédrica distorsionada	2.140	2.031, 2.496	1.698, 1.747	174.7	87.8, 91.5
Os (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4	Cuadrada Plana	2.140	1.979, 1, 993		176.2	80.0, 100.0

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia Zr – N (NH <sub>3</sub> )/(Å)	Distancia Zr – N (NH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia Zr – H/(Å)	Ángulo (H <sub>3</sub> )N – Zr – N(H <sub>3</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>3</sub> )N – Zr – N(H <sub>2</sub> )/(Grados)
$[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+$	4,2	Antiprismática Cuadrada	2.457		1.957	74.049	
$[\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_7]^+ \cdots \text{NH}_2$	4	-	2.443	3.742	1.969	76.658	58.298
${}^4\text{TS}_{12}$	4	-	2.490	2.700	1.973	74.202	63.170
$\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+ \cdots \text{NH}_3$	4	-	2.397, 3.579	2.102	12.0	79.126, 62.202	95.137, 69.530
$\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$	4	Bipirámide Pentagonal dist.	2.444 (ec.) 2.394 (ax.)	2.092	12.0	71.880 (ec.) 168.066 (ax.)	75.222 (ec.) 95.695 (ax.)
$\text{H}_3\text{N} \cdots [\text{H} - \text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)]^+$	2	-	2.453, 4.182	2.189	2.005	112.15, 47.264	77.923
${}^2\text{TS}_6^+$	2	-	2.447, 4.182	2.148, 2.263	2.188, 2.155	73.124	78.247, 100.814
$\text{H}_2 \cdots \text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+ \cdots \text{NH}_3$	2	-	2.435	2.143, 2.133	4.279, 4.771	74.577	87.101
$\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$	2	Octaédrica Coronada dist.	2.458 (ec.) 2.435, 2.459 (ax.)	2.142, 2.135	10.0, 9.646	77.688	81.892
${}^2\text{Zr}(\text{NH}_3)$	2	Lineal	2.287				
${}^4\text{TS}_{\text{ad-ox}}$	4	Angular	-	2.508	1.836		55.0 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
${}^2\text{TS}_{\text{ad-ox}}$	2	Angular	-	2.065	2.066		40.01 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
$\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$	4	Angular	-	2.374	1.869		120.513 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
$\text{H} - \text{Zr}^+ - \text{NH}_2$	2	Angular	-	1.968	1.858		100.626 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
${}^4\text{TS}_{\text{e}_1}$	4	Pirámide Triangular dist.	-	2.254	1.858, 2.000		119.126, 43.08 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
${}^2\text{TS}_{\text{e}_1}$	2	Pirámide Triangular dist.	-	1.853	1.848, 1.928		95.221, 55.08 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
$\text{H}_2 - \text{Zr}^+\text{NH}$	4	Trigonal	-	2.456 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]	1.864, 1.857		122.985, 122.466 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
${}^4\text{TS}_{\text{e}_2}$	4	Trigonal dist.	-	2.566 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]	1.972, 1.971		165.477, 165.523 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
$(\text{H}_2) \cdots \text{Zr}^+ - \text{NH}$	4	Lineal	-	2.002 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]	2.830, 2.840		172.240, 171.420 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
$(\text{H}_2) \cdots \text{Zr}^+ - \text{NH}$	2	Angular	-	1.815 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]	2.375, 2.380		95.500, 95.069 [ $\angle\text{H} - \text{Zr} - \text{N}$ ]
${}^4\text{Zr}^+ - \text{NH}$	4	Lineal	-	1.979 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]			
${}^2\text{Zr}^+ - \text{NH}$	2	Lineal	-	1.815 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]			
${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_1^+$	2	Angular	2.311	1.813 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]			98.116 [ $\angle\text{H}_3\text{N} - \text{Zr} - \text{NH}$ ]
${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_2^+$	2	Forma de T	2.349	1.824 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]		161.046	99.374 [ $\angle\text{H}_3\text{N} - \text{Zr} - \text{NH}$ ]
${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_3^+$	2	Cuadrada dist.	2.364	1.853 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]		85.807, 165.885	94.859, 170.399 [ $\angle\text{H}_3\text{N} - \text{Zr} - \text{NH}$ ]
${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_4^+$	2	BPT dist.	2.363	1.868 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]		139.238, 84.424	94.07, 178.224 [ $\angle\text{H}_3\text{N} - \text{Zr} - \text{NH}$ ]
${}^2\text{ZrNH}(\text{NH}_3)_5^+$	2	Octaédrica dist.	2.443, 2.540	1.892 [ $\text{R}_{\text{Zr}-\text{NH}}$ ]		89.301 (ec.), 83.798 (ax.)	96.504, 179.435 [ $\angle\text{H}_3\text{N} - \text{Zr} - \text{NH}$ ]

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia Re – N (NH <sub>3</sub> )/(Å)	Distancia Re – N (NH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia Re – H/(Å)	Ángulo (H <sub>3</sub> )N – Re – N(H <sub>3</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>3</sub> )N – Re – N(H <sub>2</sub> )/(Grados)
<sup>7</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	7	Lineal	2.462				
<sup>5</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	5	Lineal	2.114				
<sup>7</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7	Angular	2.474			91.476	
<sup>5</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5	Lineal	2.165			179.773	
<sup>5</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5	Forma de T dist.	2.169, 2.600			106.402, 171.925	
<sup>5</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5	Cuadrada dist.	2.171, 2.709			101.845, 178.705	
<sup>5</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5	BPT dist.	2.179, 2.592			96.928 (ec.), 176.551 (ax.)	
<sup>5</sup> Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	5	Octaédrica dist.	2.196 (ec.), 2.683 (ax.)			75.073, 171.649	
[H – Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	5	Cuadrada	2.170		1.721	98.980, 174.579	
<sup>5</sup> MIN	5	Balancín	2.184, 2.519	2.072	1.797	93.071, 171.134	93.220, 90.184
<sup>3</sup> MIN	3	Balancín	2.197, 2.373	2.016	1.718	90.491, 178.301	89.376, 85.006
<sup>5</sup> MIN <sup>†</sup>	5	Octaédrica dist.	2.199, 2.696	2.080	1.810	90.150, 174.910	93.084, 87.512
[Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> )(H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	5	Octaédrica dist.	2.166, 2.355	2.066	1.762, 1.693	92.455, 173.575	92.186, 86.468
<sup>3</sup> MIN <sup>†</sup>	3	Octaédrica dist.	2.205 (ax.), 2.377 (ec.)	2.039	1.714	92.009, 91.048	88.207, 84.336
[Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> )(H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	3,1	Octaédrica	2.209 (ec.)	2.073	1.695, 1.638	91.179, 93.159	92.050, 78.269
		Coronada	2.322 (ax.)				
<sup>3</sup> MIN <sub>1</sub>	3	Octaédrica	2.202 (ec.)	2.081, 3.837	1.667, 1.664	89.750, 91.859	91.716, 77.542
		Coronada	2.316 (ax.)				
<sup>1</sup> MIN <sub>1</sub>	1	-	2.211, 2.345	2.110, 2.230	1.637, 1.658	86.271, 76.832	75.698, 77.944
<sup>3</sup> TS <sub>12</sub>	3	-	2.218, 2.494	2.067, 2.500	1.669, 1.661	79.943, 109.930	85.832, 69.517
<sup>3</sup> MIN <sub>2</sub>	3	Octaédrica	2.197 (ec.)	2.073, 2.051	1.922, 1.922	88.313, 176.618	89.254, 89.758
		Coronada	2.163 (ax.)				
<sup>3</sup> TS <sub>23</sub>	3	Octaédrica	2.204 (ec.)	2.067, 2.051	2.302, 2.304	89.684, 179.086	89.587, 89.341
		Coronada dist.	2.138 (ax.)				
<sup>3</sup> MIN <sub>3</sub>	3	Octaédrica dist.	2.203 (ec.)	2.013 (ec.)	4.044, 4.581	89.657, 92.064	82.237, 177.918
			2.301 (ax.)	2.058 (ax.)			
<sup>1</sup> MIN <sub>1</sub>	1	-	2.237	2.230	1.658, 1.637	86.271, 155.031	135.422, 77.944
<sup>1</sup> TS <sub>12</sub>	1	-	2.372	2.163	2.147, 2.144	107.889, 171.854	86.119, 151.735
<sup>1</sup> MIN <sub>2</sub>	1	Octaédrica dist.	2.336 (ec.)	1.925 (ec.)	3.666, 4.297	89.796, 76.118	89.155, 88.215
			2.294 (ax.)	1.964 (ax.)			

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia Ti – O (OH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia Ti – O (OH)/(Å)	Distancia Ti – H/(Å)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Ti – O(H <sub>2</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Ti – O(H)/(Grados)
<sup>4</sup> Ti (H <sub>2</sub> O)	4	Lineal	2.150				
<sup>2</sup> Ti (H <sub>2</sub> O)	2	Lineal	2.127				
<sup>4</sup> TS <sub>ad-ox</sub>	4	Angular	1.896		1.959		49.44 [∠H – Ti – O]
<sup>2</sup> TS <sub>ad-ox</sub>	2	Angular	1.866		1.906		41.04 [∠H – Ti – O]
<sup>4</sup> H – Ti – OH <sup>+</sup>	4	Angular	1.791		2.430		114.50 [∠H – Ti – O]
<sup>2</sup> H – Ti – OH <sup>+</sup>	2	Angular	1.733		1.742		107.56 [∠H – Ti – O]
<sup>2</sup> TS <sub>e</sub>	2	Angular	1.751		1.819, 1.944		83.52, 38.70 [∠H – Ti – O]
<sup>2</sup> (H <sub>2</sub> )TiO <sup>+</sup>	2	Lineal	1.674		2.461, 2.502		101.64, 82.98 [∠H – Ti – O]
<sup>2</sup> TiO <sup>+</sup>	2	Lineal	1.602				
<sup>4</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4	Lineal	2.108			179.13	
<sup>2</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	Lineal	2.095			179.88	
<sup>4</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Forma de T	2.144, 2.192			85.22, 176.73	
<sup>2</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2	Forma de T	2.147, 2.135			82.73, 178.61	
<sup>4</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4	Balancín	2.228, 2.156			82.93, 173.95	
<sup>2</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2	Cuadrada	2.129, 2.166			90.32	
<sup>4</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	4	Pirámide	2.158, 2.243			89.40, 90.05	
<sup>2</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2	Pirámide dist.	2.178, 2.197			85.64, 87.21	
<sup>4</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4	Octaédrica	2.177, 2.180			85.16, 92.56	
<sup>2</sup> Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4	Octaédrica	2.157, 2.168			83.38, 88.61	
[H – Ti (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	2,4	BPP dist.	2.305, 2.216		2.018	73.82, 88.68	
HO... <sup>+</sup> Ti (OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+</sup> (H)	4	BPP dist.	2.245, 2.217	3.360	2.001	87.92, 78.62	
<sup>+</sup> Ti (OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+</sup> (OH)(H)	4	BPP dist.	2.314, 2.324	2.560	1.999	92.74, 99.93	66.65, 66.82
H <sub>2</sub> O... <sup>+</sup> Ti (OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup> (OH) + H	4	Octaédrica dist.	2.233, 2.207	1.997		105.08, 88.39	81.04, 167.09
H <sub>2</sub> O... <sup>+</sup> Ti (OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup> (OH)(H)	2	BPP dist.	2.256, 2.227	2.423	1.956	78.22, 75.53	105.02, 70.99
<sup>2</sup> TS <sub>e</sub> <sup>†</sup>	2	-	2.255, 2.203	2.263	2.017, 2.096	115.81, 76.806	72.359, 75.855
H <sub>2</sub> O... <sup>+</sup> TiO (OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	2	Octaédrica dist.	2.219, 2.205	2.058 (Ti = O)		82.432, 90.848	95.126, 178.439 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]
TiO (OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2	Octaédrica	2.221, 2.206	2.109 (Ti = O)		84.855, 90.207	83.381, 167.107 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> TiO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	2	Angular	2.129	1.605 (Ti = O)			108.25 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> TiO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2	Trigonal dist.	2.104	1.650 (Ti = O)			101.27 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> TiO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	2	Balancín dist.	2.168, 2.144	1.624 (Ti = O)			102.50, 109.00 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> TiO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	2	Pirámide dist.	2.161, 2.195	1.636 (Ti = O)			98.63.89, 106.79 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> TiO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	2	Octaédrica dist.	2.202, 2.300	2.010 (Ti = O)			95.06.29.89, 179.94 [∠O – Ti – OH <sub>2</sub> ]

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia Zr – O (OH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia Zr – O (OH)/(Å)	Distancia Zr – H/(Å)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Zr – O(H <sub>2</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Zr – O(H)/(Grados)	Ángulo H – Zr – H/(Grados)
<sup>4</sup> Zr (H <sub>2</sub> O)	4	Lineal	2.310					
<sup>2</sup> Zr (H <sub>2</sub> O)	4	Lineal	2.262					
<sup>4</sup> TS <sub>ad-ox</sub>	4	Angular	2.429		1.875		85.05 [∠H – Zr – O]	
<sup>2</sup> TS <sub>ad-ox</sub>	2	Angular	2.009		2.111		35.84 [∠H – Zr – O]	
<sup>4</sup> H – Zr – OH <sup>+</sup>	4	Angular	2.420		1.867		125.34 [∠H – Zr – O]	
<sup>2</sup> H – Zr – OH <sup>+</sup>	2	Angular	1.883		1.861		97.10 [∠H – Zr – O]	
<sup>2</sup> TS <sub>e</sub>	2	Angular	1.914		1.871, 2.088		73.53, 32.58 [∠H – Zr – O]	
<sup>2</sup> (H <sub>2</sub> )ZrO <sup>+</sup>	2	Lineal	1.776		2.418, 2.409		95.50, 95.68 [∠H – Zr – O]	
<sup>2</sup> ZrO <sup>+</sup>	2	Lineal	1.760					
<sup>4</sup> Zr (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4	Lineal	2.295			179.83		
<sup>4</sup> Zr (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Forma de T	2.296, 2.302			98.32, 162.43		
<sup>4</sup> Zr (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,2	Cuadrado Plano	2.321			89.96		
Zr (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (H) <sup>+</sup>	4	Pirámide	2.319		1.971	89.98		
<sup>4</sup> INT <sub>1</sub>	4	OD*	2.319 (ec.), 2.461 (ax.)	2.560	2.014	96.51 (ec.), 114.84 (ax.), 86.85 (ax.)	83.08 (ec.), 71.73 (ax.)	
<sup>4</sup> TS <sub>12</sub>	4	OD	2.325 (ec.), 2.503 (ax.)	2.090	2.021	99.31 (ec.), 110.19 (ax.), 78.42 (ax.)	81.59 (ec.), 75.21 (ax.)	
<sup>4</sup> INT <sub>2</sub>	4	PCD <sup>†</sup>	2.286 (ec.), 2.406 (ax.)	2.070		77.98 (ec.), 129.54 (ax.)	86.30 (ec.), 72.52 (ax.)	
<sup>4</sup> TS <sub>23</sub>	4	OD	2.366 (ec.), 2.378 (ax.)	1.895 (Zr = O)	2.042 (ec.),	83.84 (ec.), 81.57 (ax.)	98.85 (ec.) [∠O – Zr – OH <sub>2</sub> ], 125.28 (ax.)	49.074
<sup>4</sup> INT <sub>3</sub>	4	OD	2.360 (ec.), 2.354 (ax.)	1.872 (Zr = O)	2.099	83.43 (ec.), 78.61 (ax.)	95.23 (ec.) [∠O – Zr – OH <sub>2</sub> ], 112.24 (ax.)	64.09
<sup>4</sup> TS <sub>31</sub>	4	PCD	2.284 (ec.), 2.385 (ax.)	2.061 (Zr = O)	1.971, 2.119	93.60 (ec.), 88.13 (ax.)	86.13 (ec.) [∠O – Zr – OH <sub>2</sub> ], 88.86 (ax.)	37.80
<sup>4</sup> MIN <sub>1</sub>	4	BTD <sup>†</sup>	2.289 (ec.), 2.295 (ax.)	1.941		101.44	114.58 (ec.), 94.58 (ax.)	
<sup>2</sup> INT <sub>1</sub>	2	OD	2.357 (ec.)	1.966	1.987	108.63	85.98, 104.78	
<sup>2</sup> TS <sub>1</sub>	2	OD	2.398	2.011	1.914	121.17, 69.23	81.10, 112.04	
<sup>2</sup> INT <sub>2</sub>	2	OD	2.294 (ec.), 2.385 (ax.)	1.942	1.941	91.42 (ec.), 76.60 (ax)	98.97 (ec.), 104.04 (ax.)	
<sup>2</sup> TS <sub>23</sub>	2	OD	2.346 (ec.), 2.380 (ax.)	1.982	1.997	83.16 (ec.), 77.77 (ax.)	92.84 (ec.), 132.30 (ax.)	
<sup>2</sup> INT <sub>3</sub>	2	OD	2.519 (ec.), 2.340 (ax.)		2.130	86.02 (ec.), 79.65 (ax.)	94.71 (ec.) [∠O – Zr – OH <sub>2</sub> ], 103.87 (ax.)	23.01
<sup>2</sup> TS <sub>32</sub>	2	OD	2.519 (ec.), 2.338 (ax.)		2.704, 2.774	90.21 (ec.), 97.64 (ax.)	93.36 (ec.) [∠O – Zr – OH <sub>2</sub> ], 106.24 (ax.)	16.02
<sup>2</sup> MIN <sub>2</sub>	2	PCD	2.343	1.798 (Zr = O)		73.15, 93.48	107.87 [∠O – Zr – OH <sub>2</sub> ]	

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia Hf – O (OH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia Hf – O (OH)/(Å)	Distancia Hf – H/(Å)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Hf – O(H <sub>2</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Hf – O(H)/(Grados)
<sup>2</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	2	Lineal	2.254				
<sup>4</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	4	Lineal	2.251				
<sup>2</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	Angular	2.274			77.40	
<sup>4</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4	Lineal	2.266			179.74	
<sup>2</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2	Trigonal dist.	2.178, 2.290			144.41, 70.26	
<sup>4</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	Forma de T	2.273, 2.309			93.41, 172.67	
<sup>2</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2	Cuadrada Plana	2.196			90.38, 178.88	
<sup>4</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4	Cuadrada Plana	2.298			90.16, 179.71	
TS <sub>ad-ox</sub>	2	Angular		1.982	2.078		40.00 [∠H – Hf – O]
TS <sub>ad-ox</sub>	4	Angular		2.119	1.976		41.01 [∠H – Hf – O]
<sup>2</sup> H – Hf – OH <sup>+</sup>	2	Angular		1.866	1.844		100.935 [∠H – Hf – O]
<sup>4</sup> H – Hf – OH <sup>+</sup>	4	Angular		1.945	4.868		46.094 [∠H – Hf – O]
<sup>2</sup> TS <sub>e</sub>	2	Piramidal trigonal dist.		1.860 (Hf = O)	1.848, 2.007		95.21, 41.00 [∠H – Hf – O]
Hf – OH <sup>+</sup>	3	Lineal		1.880			
<sup>2</sup> (H <sub>2</sub> ) ··· HfO <sup>+</sup>	2	Lineal		1.770 (Hf = O)	3.461, 3.494		75.943, 89.221 [∠H – Hf – O]
<sup>2</sup> HfO <sup>+</sup>	2	Lineal		1.769 (Hf = O)			
<sup>2</sup> HfO (H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	2	Angular	2.201	1.778 (Hf = O)			96.82 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	Forma de T dist.	2.216	1.781 (Hf = O)		164.95	97.62 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2	Cuadrada Plana dist.	2.222, 2.491	1.806 (Hf = O)		83.98, 167.90	96.20, 179.60 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ]
<sup>2</sup> HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2	Piramidal Cuadrada	2.342 (ax.), 2.511 (ec.)	1.808 (Hf = O)		76.04 (ax.) 86.99 (ec.)	102.04, [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] (ax.) 94.56, 177.63 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] (ec.)
[H – Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	2,4	Piramidal Cuadrada	2.295		1.941	91.97, 171.22	
<sup>2</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2	Piramidal Cuadrada dist.	2.458 (ax.) 2.253 (ec.)			125.24, 68.42 (ax.) 81.88, 166.28 (ec.)	
<sup>2</sup> TS <sub>ad-ox,1</sub> <sup>†</sup>	2	-	2.252, 2.345	2.128	2.153	69.87, 139.55	76.43, 142.61
<sup>2</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (H)(OH) <sup>+</sup>	2	Octaédrica dist.	2.357 (ax.) 2.274, 2.318 (ec.)	1.927	1.936	106.44, 74.92 (ax.) 82.91, 174.61 (ec.)	100.47 (ax.) 96.93, 171.10 (ec.)
<sup>2</sup> TS <sub>e1</sub> <sup>†</sup>	2	-	2.364 (ax.) 2.285, 2.141 (ec.)	1.929	2.045, 2.121	74.38 (ax.) 88.70, 177.00 (ec.)	93.67 (ax.) 92.74, 178.69 (ec.)
H <sub>2</sub> ··· <sup>+</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	2	BPT dist.	2.266, 2.223	1.950, 1.951	4.090, 3.832	69.71, 151.20	90.08, 85.12
<sup>+</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	2	BPT dist.	2.250, 2.232	1.949, 1.959		69.81, 136.74	84.99, 89.72
<sup>2</sup> TS <sub>e2</sub> <sup>†</sup>	2	-	2.240 (ax.) 2.284 (ec.)	1.958, 1.982	2.143, 3.599, 3.679	71.01, 129.66 (ax.) 159.60 (ec.)	107.33, 102.64 (ax.) 81.51, 89.63 (ec.)
H ··· <sup>+</sup> HfO (OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) ··· H <sub>2</sub>	2	Piramidal Cuadrada dist.	2.313, 2.252	1.955 1.803 (Hf = O)	4.336, 3.727, 3.977	80.68, 79.81	94.20, 137.42
<sup>+</sup> HfO (OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) + H + H <sub>2</sub>	2	Piramidal Cuadrada dist.	2.313, 2.252	1.955 1.803 (Hf = O)		79.82, 159.05	94.22, 159.05
<sup>4</sup> Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (H)(OH) <sup>+</sup>	4	Octaédrica dist.	2.274	2.625	1.940	86.83, 158.02	66.61, 134.55

Ion	Multiplicidad ( $2S + 1$ )	Geometría	Distancia Hf – O (OH <sub>2</sub> )/(Å)	Distancia Hf – O (OH)/(Å)	Distancia Hf – H/(Å)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Hf – O(H <sub>2</sub> )/(Grados)	Ángulo (H <sub>2</sub> )O – Hf – O(H)/(Grados)
$4\text{TS}_{e_1}^{\dagger}$	4	Octaédrica dist.	2.297, 2.278	2.554 (ax.) 2.100 (ec.)	2.144, 2.209	83.58, 166.85	86.99, 66.60
H <sub>2</sub> ··· Hf (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	4	-	2.374, 2.291	1.910, 2.618	4.034, 3.586	81.58, 159.04	99.94, 81.18
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_2$	4	Piramidal Cuadrada dist.	2.374 (ax.)	1.908, 2.629 2.301, 2.292 (ec.)		81.56, 81.68 (ax.) 159.23 (ec.)	129.633, 65.46 (ax.) 100.13, 81.18 (ec.)
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_2\text{ (H)}$	2,4	Octaédrica dist.	2.361 (ax.)	1.956, 2.578 2.257 (ec.)	1.941	72.58, 120.01 (ax.) 159.29 (ec.)	84.75, 74.36 (ax.) 100.13, 76.66, 92.26 (ec.)
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_3\text{ (H)}$	2	Bipiramidal Pentagonal dist.	2.318 (ax.)	1.925 (ax.) 2.266, 2.275 (ec.)	1.928 2.100, 2.012 (ec.)	97.54, 83.72 (ax.) 153.91 (ec.)	91.13, 93.31 (ax.) 131.20, 73.32 (ec.)
$2\text{TS}_{e_3}^{\dagger}$	2	Bipiramidal Pentagonal dist.	2.318 (ax.)	1.925 (ax.) 2.266, 2.275 (ec.)	1.928 2.100, 2.012 (ec.)	97.54, 83.72 (ax.) 153.99 (ec.)	91.13, 92.31 (ax.) 131.20, 81.08 (ec.)
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_3$	2	Octaédrica dist.		2.021, 1.965 (ax.) 2.338, 2.231 (ec.)	1.928 1.904 (ec.)	86.29, 171.26 (ec.)	86.64, 70.70 (ax.) 93.58, 174.49 (ec.)
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_3\text{ ··· H}$	4	-	2.278, 2.337	1.991, 1.999, 2.664	4.628	121.06, 162.77	97.82, 80.03
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_3$	4	-	2.278, 2.337	1.990, 1.999, 2.661		120.84, 165.66	97.82, 70.69
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_2\text{ (H)}$	2	Octaédrica dist.		1.994 (ax.) 2.218, 2.309 (ec.)	1.928 1.902 (ec.)	79.09, 103.88 (ec.)	82.38, 74.25 (ax.) 101.54, 161.57 (ec.)
$^{+}\text{Hf (H}_2\text{O)}_3\text{ (OH)}_3\text{ ··· H}$	2	Octaédrica dist.	2.226 (ax.)	2.304 (ec.) 1.952, 1.903, 2.029 (ec.)	1.928 1.928	79.09, 103.88 (ec.)	82.33, 71.74, 172.05 (ec.)
$^{+}\text{HfO (OH)}$	3	Angular		1.789 1.993 (Hf = O)			101.23 [∠O – Hf – OH]
$^{+}\text{HfO (OH)}$	1	Angular		1.934 1.754 (Hf = O)			107.46 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O)(OH) <sup>+</sup>	1	Piramidal Trigonal	2.197	1.932 1.791 (Hf = O)			98.77 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 108.69 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O)(OH) <sup>+</sup>	3	Trigonal Plana	2.238	1.871 1.994 (Hf = O)			115.99 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 105.50 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH) <sup>+</sup>	1	Tetraédrica	2.228	1.944 1.799 (Hf = O)			100.34 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 109.55 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH) <sup>+</sup>	3	Cuadrada Plana dist.	2.213	1.931 2.050 (Hf = O)		170.34	89.87 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 92.70 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sup>+</sup>	1	Pirámide Cuadrada dist.	2.303, 2.249	1.988 1.802 (Hf = O)		85.04, 86.06	99.84 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 113.58 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sup>+</sup>	3	Pirámide Cuadrada dist.	2.378, 2.228	1.963 2.070 (Hf = O)		74.49, 166.50	84.24 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 137.95 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sup>+</sup>	1	Octaédrica dist.	2.474 (ax.) 2.350, 2.252 (ec.)	2.011 1.812 (Hf = O)		79.70 (ax.) 80.56 (ec.)	95.76 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 107.25 [∠O – Hf – OH]
HfO (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sup>+</sup>	3	Octaédrica dist.	2.385 (ax.) 2.269, 2.294 (ec.)	1.990 2.085 (Hf = O)		73.05 (ax.) 102.72 (ec.)	72.27 [∠O – Hf – OH <sub>2</sub> ] 116.81 [∠O – Hf – OH]



D

Bibliografía

# Bibliografía

- [1] D. J. JACOB, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, (1999).
- [2] M. ALLEN, M. BABIKER, Y. CHEN, M. TAYLOR, P. TSCHAKERT, H. WAISMAN, R. WARREN, P. ZHAI, K. ZICKFELD, P. ZHAI, *Summary for Policymakers-Global Warming of 1.5 °C*, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Geneva, Switzerland, (2018).
- [3] K. K. KENNETH, *Principles of Combustion*, John Wiley and Sons, Inc., (2006).
- [4] B. K. BURGESS, D. L. LOWE, *Mechanism of molybdenum nitrogenase*, Chem. Rev. 96, 2983-3012, (1996).
- [5] S. REICHLER, M. FEDERHOFF, F. SCHÜTH *Mechanocatalytic Room-Temperature Synthesis of Ammonia from Its Elements Down to Atmospheric Pressure*, Angew. Chem. Int. Ed., 60, 26385-26389, (2021).
- [6] A. WERNER *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*, Anorg. Chem., 3, 267, (1893).
- [7] A. MEDINA, R. ALCANTARA, *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, 1st ed.; Academic Press: Cambridge, (2021).
- [8] O. ELISHA, B. MOSEVITZKY, E. M. MILLER, D. J. ARENT, A. VALERA-MEDINA, A. GRINBERG, D. E. SHTER, G. S. GRADER, *Progress and Prospective of Nitrogen-Based Alternative Fuels*, Chem. Rev., 120, 5352-5436, (2020).
- [9] R. GAMMON, *Role of Hydrogen and Fuel Cells in Future Energy Markets*, Proceedings of the Fuel Cell Early Markets, Brussels, Belgium, June 11-12, p 23, (2007).
- [10] NATIONAL RESEARCH COUNCIL AND NATIONAL ACADEMY OF ENGINEERING, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, Washington, DC: The National Academies Press., (2004).
- [11] THE ROYAL SOCIETY, *Ammonia: Zero-Carbon Fertiliser, Fuel and Energy Store*, The Royal Society: London, U.K., (2020).
- [12] P. DJINOVIĆ, F. SCHÜTH, *Energy Carriers Made from Hydrogen. In Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, Elsevier: Amsterdam, Netherlands. pp 183-199, (2015).
- [13] T. BROWN, *Updating the Literature: Ammonia Consumes 43 % of Global Hydrogen*, Ammonia Energy Association: Brooklyn, NY, (2020).

- [14] D. R. MACFARLANE, P. V. CHEREPANOV, J. CHOI, B. H. SURYANTO, R. Y. HODGETTS, J. M. BAKKER, F. M. FERRERO VALLANA, A. SIMONOV, *Roadmap to the Ammonia Economy*, Joule, 4, 1186, (2020).
- [15] A. VALERA-MEDINA, F. AMER-HATEM, A. K. AZAD, I. C. DEDOUSSI, M. DE JOANNON, R. X. FERNANDES, P. GLARBORG, H. HASHEMI, X. HE, S. MASHRUK, J. MCGOWAN, C. MOUNAIM-ROUSELLE, A. ORTIZ-PRADO, A. ORTIZ-VALERA, I. ROSSETTI, B. SHU, M. YEHA, H. XIAO, M. COSTA, *Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics*, Energy Fuels, 35, 6964-7029, (2021).
- [16] A. SCIPIONI, A. MANZARDO, J. REN, *Hydrogen Economy. Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, Academic Press, 1st Edition, (2017).
- [17] Y. FUJIMURA, *International Cooperation for Implementation of Green Ammonia. Proceedings of the NH<sub>3</sub> Energy Implementation Conference*, Pittsburgh, PA, (2018).
- [18] R. BAÑARES-ALCÁNTARA, G. DERICKS, M. FIASCHETTI, P. GRÜNEWALD, J. M. LÓPEZ, E. TSANG, A. YANG, L. YE, S. ZHAO, *Analysis of Islanded Ammonia-Based Energy Storage Systems*, University of Oxford: Oxford, U.K., pp 1-150, (2015).
- [19] K. H. ROUWENHORST, A. G. J. VAN DER HAM, G. MUL, S. R. A. KERSTEN, *Islanded Ammonia Power Systems: Technology Review and Conceptual Process Design*, Renewable Sustainable Energy Rev., 114, 109339, (2019).
- [20] G. WANG, A. MITSOS, W. MARQUARDT, *Conceptual Design of Ammonia-Based Energy Storage System: System Design and Time- Invariant Performance*, AIChE J., 63, 1620, (2017).
- [21] Y. BICER, I. DINCER, *Life Cycle Assessment of Ammonia Utilization in City Transportation and Power Generation*, J. Cleaner Prod., 170, 1594, (2018).
- [22] M. J. PALYS, P. DAOUTIDIS, *Using Hydrogen and Ammonia for Renewable Energy Storage: A Geographically Comprehensive Techno-Economic Study*, Comput. Chem. Eng., 136, 106785, (2020).
- [23] A. VALERA-MEDINA, F. AMER-HATEM, A. K. AZAD, I. C. DEDOUSSI, M. DE JOANNON, R. X. FERNANDES, P. GLARBORG, H. HASHEMI, X. HE, S. MASHRUK, J. MCGOWAN, C. MOUNAIM-ROUSELLE, A. ORTIZ-PRADO, A. ORTIZ-VALERA, I. ROSSETTI, B. SHU, M. YEHA, H. XIAO, M. COSTA, *Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics*, Chem. Rev. 110, 6961-7001, (2010).
- [24] J. J. WARREN, T. A., J. M. MAYER, *Thermochemistry of proton-coupled electron transfer reagents and its implications*, Energy Fuels, 35, 6964-7029, (2021).
- [25] M. PEYRONE, *Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür*, Ann. Chem. Pharm. 51, 1-29, (1844).
- [26] P. C. FORD, D. P. RUDD, R. GAUNDER, H. TAUBE, *Synthesis and properties of pentaamminepyridineruthenium(II) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5, 1187-1194, (1968).
- [27] A. L. CASALNUOVO, J. C. CALABRESE, D. MILSTEIN, *Nitrogen-hydrogen activation. Oxidative addition of ammonia to iridium(I). Isolation, structural characterization and reactivity of amidoiridium hydrides*, Inorg. Chem., 26, 7, 971-973, (1987).

- [28] J. ZHAO, A. S. GOLDMAN, J. F. HARTWIG, *Oxidative Addition of Ammonia to Form a Stable Monomeric Amido Hydride Complex*, *Science* 307, 1080-1082, (2005).
- [29] O. V. OZEROV, *Oxidative addition of water to transition metal complexes*, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 83-88, (2009).
- [30] G. L. HILLHOUSE, J. E. BERCAW, *Reactions of water and ammonia with bis(pentamethylcyclopentadienyl) complexes of zirconium and hafnium*, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 19, 5472-5478, (1984).
- [31] C. M. FAFARD, D. ADHIKARI, B. M. FOXMAN, D. J. MINDIOLA, O. V. OZEROV, *Addition of Ammonia, Water, and Dihydrogen Across a Single Pd – Pd Bond*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 34, 10318-10319, (2007).
- [32] E. KHASKIN†, M. A. IRON, L. J. W. SHIMON, J. ZHANG, D. MILSTEIN, *N – H Activation of Amines and Ammonia by Ru via Metal-Ligand Cooperation*, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 25, 8542-8543, (2010).
- [33] D. V. GUTSULYAK, W. E. PIERS, J. BORAU-GARCIA, M. PARVEZ, *Activation of Water, Ammonia, and Other Small Molecules by PC<sub>carbene</sub>P Nickel Pincer Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 32, 11776-11779, (2013).
- [34] Y. H. CHANG, Y. NAKAJIMA, H. TANAKA, K. YOSHIZAWA, F. OZAWA, *Facile N – H Bond Cleavage of Ammonia by an Iridium Complex Bearing a Noninnocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand*, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 32, 11791-11794, (2013).
- [35] G. D. FREY, V. LAVALLO, B. DONNADIEU, W. W. SCHOELLER, G. BERTRAND,, *Facile Splitting of Hydrogen and Ammonia by Nucleophilic Activation at a Single Carbon Center*, *Science* 316, 439-441, (2007).
- [36] G. D. FREY, V. LAVALLO, B. DONNADIEU, W. W. SCHOELLER, G. BERTRAND, *Facile Splitting of Hydrogen and Ammonia by Nucleophilic Activation at a Single Carbon Center*, *Science* 316, 439-441, (2007).
- [37] S. M. MCCARTHY, Y. C. LIN, D. DEVARAJAN, J. W. CHANG, H. P. YENNAWAR, R. M. RIOUX, D. H. ESS, A. T. RADOSEVICH, *Intermolecular N – H Oxidative Addition of Ammonia, Alkylamines, and Arylamines to a Planar  $\sigma^3$ –Phosphorus Compound via an Entropy-Controlled Electrophilic Mechanism*, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 12, 4640-4650, (2014).
- [38] T. P. ROBINSON, D. M. DE ROSA, S. ALDRIDGE, J. M. GOICOCHEA, *E – H Bond Activation of Ammonia and Water by Geometrically Constrained Phosphorus (III) Compound*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 13758-13763, (2015).
- [39] Y. PENG, B. D. ELLIS, X. WANG, P. P. POWER, *Diarylstannylene Activation of Hydrogen or Ammonia with Arene Elimination*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 37, 12268-12269, (2008).
- [40] E. B. HULLEY, J. B. BONANNO, P. T. WOLCZANSKI, T. R. CUNDARI, E. B. LOBKOVSKY, *Pnictogen-Hydride Activation by (silox)<sub>3</sub>Ta(silox =<sup>silox</sup> Bu<sub>3</sub>SiO); Attempts to Circumvent the Constraints of Orbital Symmetry in N<sub>2</sub> Activation*, *Inorg. Chem.*, 49, 18, 8524-8544, (2010).

- [41] M. J. BEZDEK, S. GUO, P. J. CHIRIK, *Coordination-induced weakening of ammonia, water, and hydrazine X–H bonds in a molybdenum complex*, *Science*, (80), **354**, 730-733, (2016).
- [42] R. T. JONAS, T. D. P. STACK, *C – H Bond Activation by a Ferric Methoxide Complex: A Model for the Rate-Determining Step in the Mechanism of Lipoxigenase*, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 36, 8566-8567, (1997).
- [43] J. P. ROTH, J. M. MAYER, *Hydrogen Transfer Reactivity of a Ferric Bi-imidazoline Complex That Models the Activity of Lipoxigenase Enzymes*, *Inorg. Chem.*, 38, 12, 2760-2761, (1999).
- [44] H. FANG, Z. LING, K. LANG, P. J. BROTHERS, B. DE BRUIN, X. FU, *Germanium(III) corrole complex: reactivity and mechanistic studies of visible-light promoted N – H bond activations*, *Chem. Sci.* 5, 916-921, (2014).
- [45] K. T. TARANTINO, D. C. MILLER, T. A. CALLON, R. R. KNOWLES, *Bond-Weakening Catalysis: Conjugate Aminations Enabled by the Soft Homolysis of Strong N – H Bonds*, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 20, 6440-6443, (2015).
- [46] D. A. SPIEGEL, K. B. WIBERG, L. N. SCHACHERER, M. R. MEDEIROS, J. L. WOOD, *Deoxygenation of Alcohols Employing Water as the Hydrogen Atom Source*, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 36, 12513–12515, (2005).
- [47] J. M. CUERVA, A. G. CAMPAÑA, J. JUSTICIA, A. ROSALES, J. L. OLLER-LÓPEZ, R. ROBLES, . J. CÁRDENAS, E. BUÑUEL, J. E. OLTRA, *Water: The Ideal Hydrogen-Atom Source in Free-Radical Chemistry Mediated by Ti<sup>III</sup> and Other Single-Electron-Transfer Metals*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 5522-5526, (2006).
- [48] I. PAPPAS, PAUL J. CHIRIK, *Ammonia Synthesis by Hydrogenolysis of Titanium-Nitrogen Bonds Using Proton Coupled Electron Transfer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 10, 3498-3501, (2015).
- [49] N. V. REESA, R. G. COMPTON, *Carbon-free energy: a review of ammonia- and hydrazine-based electrochemical fuelcells*, *Energy Environ. Sci.* 4, 1255-1260, (2011).
- [50] N. V. REESA, R. G. COMPTON, *Carbon-free energy: a review of ammonia- and hydrazine-based electrochemical fuelcells*, *Energy Environ. Sci.* 4, 1255-1260, (2011).
- [51] A. KLERKE, C. H. CHRISTENSEN, J. K. NORSKOV, T. VEGGE, *Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities*, *J. Mater. Chem.* 18, 2304-2310, (2008).
- [52] V. BLAGOJEVIC, V. V LAVROV, G. K. KOYANAGI, D. K. BOHME, *Early atomic transition metal cations reacting with ammonia at room temperature: H<sub>2</sub> elimination and NH<sub>3</sub> ligation kinetics across and down the periodic table*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **435**, 181-187, (2019).
- [53] G. K KOYANAGI, V.V LAVROV, V. BARANOV, D. BANDURA, S. TANNER, J. W. MCLAREN, D. K. BOHME, *A novel inductively coupled plasma/selected-ion flow tube mass spectrometer for the study of reactions of atomic and atomic oxide ions*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **1**, 194, (2000).
- [54] S. I. GORELSKY, V. V. LAVROV, G. K. KOYANAGI, A. C. HOPKINSON, D. K. BOHME, *Effect of Spin-Surface Crossing on the Kinetics of Sequential Ligation of Ru<sup>+</sup> with Ammonia in the Gas Phase at Room Temperature*, *J. Phys. Chem. A*, 105, 41, 9410-9414, (2001).

- [55] R. KRETSCHMER, M. SCHLANGEN, H. SCHWARZ, *Mechanistic Aspects and Elementary Steps of N-H Bond Activation of Ammonia and C – N Coupling Induced by Gas-Phase Ions: A Combined Experimental/Computational Exercise*, *Chem. -A Eur. J.*, **18**, 40-49, (2012).
- [56] N. RUSSO, E. SICILIA, *Reaction of Sc<sup>+</sup>(<sup>1</sup>D,<sup>3</sup>D) with H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>: A Density Functional Study*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2588-2596, (2001).
- [57] S. CHIDO, O. KONDAKOVA, M. DEL C. MICHELINI, N. RUSSO, E. SICILIA, A. IRIGORAS, J. M. UGALDE, *Theoretical Study of Two-State Reactivity of Transition Metal Cations: The Difficult Case of Iron Ion Interacting with Water, Ammonia, and Methane*, *J. Phys. Chem. A.*, **123**, 1069-1081, (2004).
- [58] M. DEL C. MICHELINI, N. RUSSO, E. SICILIA, *Density Functional Study of Ammonia Activation by Late First-Row Transition Metal Cations*, *Inorg. Chem.*, **43**, 4944-4952, (2004).
- [59] E. SICILIA, N. RUSSO, *Theoretical Study of Ammonia and Methane Activation by First-Row Transition Metal Cations M<sup>+</sup> (M = Ti, V, Cr)*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1471-1480, (2002).
- [60] R. K. MILBURN, V. I. BARANOV, A. C. HOPKINSON, D. K. BOHME, *Sequential Ligation of Mg<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, (c – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mg<sup>+</sup>, and (c – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe<sup>+</sup> with Ammonia in the Gas Phase: Transition from Coordination to Solvation in the Sequential Ligation of Mg<sup>+</sup>*, *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 48, 9803-9810, (1998).
- [61] T. SHOEIB, R. K. MILBURN, G. K. KOYANAGI, V. V. LAVROV, D. K. BOHME, K. W. MICHAEL, S. A. CHOPKINSON, *A study of complexes Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> and Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>, where n = 1 – 8: competition between direct coordination and solvation through hydrogen bonding*, *Int. J. Mass Spectrom.*, 201, 87, (2000).
- [62] A. QUEMET, P. VITORGE, A. CIMAS, S. LIU, J. Y. SALPIN, C. MARSDEN, J. TORTAJADA, L. GAGLIARDI, R. SPEZIA, M.P. GAIGEOT, G. R. BRENNETOT, *Reactivity of lanthanoid mono-cations with ammonia: A combined inductively coupled plasma mass spectrometry and computational investigation*, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 334, 27-37, (2013).
- [63] R. JOHNSEN, H. L. BROWN, M. A. BIONDI, *Reactions of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Ba<sup>+</sup> Ions with O<sub>2</sub>, NO, and H<sub>2</sub>O Molecules*, *J. Chem. Phys.* 55, 186, (1971).
- [64] D. E. CLEMMER, Y. M. CHEN, N. ARISTOV, P. B. ARMENTROUT, *Kinetic and Electronic Energy Dependence of the Reaction of V<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>O*, *J. Phys. Chem.*, 98, 31, 7538-7544, (1994).
- [65] D. E. CLEMMER, Y. M. CHEN, N. ARISTOV, P. B. ARMENTROUT, *State-Specific Reactions of Fe<sup>+</sup>(a<sup>6</sup>D, a<sup>4</sup>F) with D<sub>2</sub>O and Reactions of FeO<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>O*, *J. Phys. Chem.*, 98, 26, 6522-6529, (1994).
- [66] P. CHENG, G. K. KOYANAGI, D. K. BOHME, *Heavy Water Reactions with Atomic Transition-Metal and Main-Group Cations: Gas Phase Room-Temperature Kinetics and Periodicities in Reactivity*, *J. Phys. Chem. A.*, **111**, 8561, (2007).
- [67] C. W. BAUSCHLICHER, M. SODUPE, H. PARTRIDGE, *A theoretical study of the positive and dipositive ions of M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> and M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> for M = Mg, Ca, or Sr*, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4453, (1992).

- [68] A. IRIGORAS, O. ELIZALDE, I. SILANES, J. E. FOWLER, J. M. UGALDE, *Reactivity of  $\text{Co}^+$  ( $^3\text{F}, ^5\text{F}$ ),  $\text{Ni}^+$  ( $^2\text{D}, ^4\text{F}$ ), and  $\text{Cu}^+$  ( $^1\text{S}, ^3\text{D}$ ): Reaction of Co, Ni, and Cu with Water*, J. Am. Chem. Soc., **122**, 114, (2000).
- [69] A. IRIGORAS, J. E. FOWLER, J. M. UGALDE, *Reactivity of  $\text{Cr}^+$  ( $^6\text{S}, ^4\text{D}$ ),  $\text{Mn}^+$  ( $^7\text{S}, ^5\text{S}$ ), and  $\text{Fe}^+$  ( $^6\text{D}, ^4\text{F}$ ): Reaction of Cr, Mn, and Fe with Water*, J. Am. Chem. Soc., **121**, 574, (1999).
- [70] J. M. MERCERO, J. M. UGALDE, M. PIRIS, *Chemical reactivity studies by the natural orbital functional second-order Møller-Plesset (NOF-MP2) method: water dehydrogenation by the scandium cation*, Theoretical Chemistry Accounts, **140**, 74, (2021).
- [71] A. AVILÉS, A. E. TORRES, P. B. BALBUENA, F. COLMENARES, *Explaining the singlet complexes detected for the reaction  $\text{Zr} (^3\text{F}) + \text{CH}_3\text{CH}_3$  through a non-spin flip scheme*, J. Mol. Model., **24** : 12, (2018).
- [72] A. E. TORRES, G. CASTRO, R. PABLO-PEDRO, F. COLMENARES, *A two-step reaction scheme leading to singlet carbene species that can be detected under matrix conditions for the reaction of  $\text{Zr} (^3\text{F})$  with either  $\text{CH}_3\text{F}$  or  $\text{CH}_3\text{CN}$* , J. Comput. Chem., **35**, 883-890, (2014).
- [73] A. E. TORRES, O. MÉNDEZ, F. COLMENARES, *Two-step radical reactions that switch low multiplicity channels leading to the carbene and carbyne species detected for  $\text{Ru} (^5\text{F}) + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$  ( $n = 2 - 4$ ) interactions under matrix isolation conditions*, RSC Adv., **3**, 11607-11613, (2013).
- [74] G. CASTRO, R. PABLO-PEDRO, F. COLMENARES, *Use of a two-sequential radical reaction scheme to rationalise the high-oxidation-state carbene species detected under confinement conditions for the interactions  $\text{Fe} (^5\text{D}) + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$  ( $n = 2 - 4$ )*, Mol. Phys., **115**, 2405-2410, (2017).
- [75] G. CASTRO, F. COLMENARES, *Using a non-spin flip model to rationalize the irregular patterns observed in the activation of the C – H and Si – H bonds of small molecules by CpMCO ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ) complexes*, Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 25115-25121, (2017).
- [76] I. FLORES, A. E. TORRES, F. COLMENARES, *Rationalizing the Low-Spin Products Observed for the Reactions  $\text{M} + \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) Through a Non-Spin Flip Scheme*, ChemistrySelect, **2**, 3216-3222, (2017).
- [77] G. CASTRO, A. E. TORRES, F. COLMENARES, *Theoretical study of the reactions  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Hf}$ )*, Chemical Physics Letters, **504**, 113, (2011).
- [78] G. CASTRO, A. E. TORRES, F. COLMENARES, *Theoretical study of the reactions  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Hf}$ )*, Chemical Physics Letters, **504**, 113, (2011).
- [79] A. AVILÉS, A. E. TORRES, F. COLMENARES, *Low-Energy Pathways Found for the  $\text{NH}_3$  Activation and  $\text{H}_2$  Elimination by the Werner-Type Complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{and Os}$ )*, ChemistrySelect, **5**, 1-11, (2020).
- [80] A. AVILÉS, F. COLMENARES, *Exploring the potential of the ammine complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Re}$ ) to activate  $\text{NH}_3$* , New Journal of Chemistry, **46**, 5129-5136, (2022).

- [81] D. SCHRÖDER, S. SCAIK, H. SCHWARZ, *Two-State Reactivity in Organometallic Gas-Phase Ion Chemistry*, *Helv. Chim. Acta*, 78, 1393 (1995).
- [82] S. SHAIK, D. DANOVICH, A. FIEDLER, D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ, *Two-State Reactivity as a New Concept in Organometallic Chemistry*, *Acc. Chem. Res.*, 33, 139-145 (2000).
- [83] J. N. HARVEY, *Spin-forbidden reactions: computational insight into mechanisms and kinetics*, *WIREs Comput Mol Sci* (2013).
- [84] J. N. HARVEY, *Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 331-343, (2007).
- [85] S. SHAIK, M. FILATOV, D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ, *Electronic Structure Makes a Difference: Cytochrome P-450 Mediated Hydroxylations of Hydrocarbons as a Two-State Reactivity Paradigm*, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 193.
- [86] M. REIHER, A. WOLF, *Relativistic Quantum Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2009).
- [87] D. G. FEDOROV, S. KOSEKI, M. W. SCHMIDT, M. S. GORDON, *Spin-orbit coupling in molecules: chemistry beyond the adiabatic approximation*, *International Reviews in Physical Chemistry*, 22:3, 551-592, (2012).
- [88] *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 6E. (2003). Retrieved (2017).
- [89] P. A. M. DIRAC, *The quantum theory of the electron*, *Proc. Roy. Soc.*, 117:610-624, (1998).
- [90] W. PAULI, *Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons*, *Phys*, 43:601-623, (1927).
- [91] C. M. MARIAN, *Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules*, *WIREs Comput Mol Sci*, 2: 187-203, (2012).
- [92] A. K. CHANDRA, *Introductory Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Education; 3Rev Ed edition (1989).
- [93] C. ZENER, *Non-adiabatic crossing of energy levels*, *Proc R Soc London, Ser A*, 137:696-702, (1932).
- [94] B. A. HESS, C. M. MARIAN, *Relativistic effects in the calculation of electronic energies*, Jensen P, Bunker PR, eds. *Computational Molecular Spectroscopy*. Sussex: John Wiley and Sons; 152-278, (2000).
- [95] N. KOGA, K. MOROKUMA, *Determination of the lowest energy point on the crossing seam between two potential surfaces using the energy gradient*, *Chem Phys Lett*, 119:371-374, (1986).
- [96] M. J. BEARPARK, M. A. ROBB, H. B. SCHLEGEL, *A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing*, *Chem Phys Lett*, 223: 269-274, (1994).



- [97] A.E. TORRES, O. MENDEZ, F. COLMENARES, *Two-step radical reactions that switch low multiplicity channels leading to the carbene and carbyne species detected for Ru + CH<sub>4-n</sub>F<sub>n</sub> (n = 1 – 4) interactions under matrix isolation conditions*, RSC Advances, 3,11607, (2013).
- [98] A.E. TORRES, G. CASTRO, R. PABLO-PEDRO, F. COLMENARES, *A two-step reaction scheme leading to singlet carbene species that can be detected under matrix conditions for the reaction of Zr with either CH<sub>3</sub>F or CH<sub>3</sub>CN*, J. Comput. Chem.
- [99] E. G. LEWARS, *Computational Chemistry*, Springer Science plus Business Media B.V. (2011).
- [100] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 5th edn. Prentice Hall, 2000.
- [101] H. B. SCHLEGEL, *Exploring Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions: An Overview of Some Practical Methods*, Wiley Periodicals, Inc. 2003.
- [102] R. G. WOOLLEY, *Molecular Structure and the Born-Oppenheimer Approximation*, Chemical Physics Letters, Volume 45, 1977.
- [103] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, John Wiley and Sons Ltd, 2004.
- [104] B. O. ROOS, P.R. TAYLOR, P. E. M. SIEGBAHN, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem. Phys. 1980;48:157–173.
- [105] D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Philos. Soc., **24**, 89 (1928); V. FOCK, Z. Physik, **61**, 126 (1930).
- [106] B. O. ROOS, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II. Chichester: JohnWileyandSons, Ltd; 1987.
- [107] H. NAKANO, *Quasidegenerate perturbation theory based on multiconfigurational self-consistent-field (MCSCF) reference functions*, J. Chem. Phys., Vol. 99, No. 10, 15 November 1993.
- [108] J. HINZE, C. C. J. ROOTHAAN, *Multi-Configuration Self-Consistent-Field Theory*, Supplement of the Progress of Theoretical Physics, No. 40, 1967.
- [109] C. D. SHERRILL, H. F. SCHAEFER III, *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches*, Advances in Quantum Chemistry. **34**. San Diego: Academic Press. pp. 143–269. (1999).
- [110] R. E. CHRISTOFFERSEN, *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag New York Inc, (1989).
- [111] B. O. ROOS, R. LINDH, P. A. MALMQVIST, V. VERYAZOV, P. O. WIDMARK, *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, (2016).
- [112] A. C. WAHL, O. DAS, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, (1977).
- [113] J. K. L. MACDONALD, *Successive approximations by the Rayleigh-Ritz variation method*, American Physical Society, (1933).

- [114] B. LEVY, G. BERTHIER, *Generalized brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories*, International Journal of Quantum Chemistry, Vol II., 307-319 (1968).
- [115] E. DALGAARD, P. JØRGENSEN, *Optimization of orbitals for multiconfigurational reference states*, The Journal of Chemical Physics 69, 3833 (1978).
- [116] I. SHAVITT, *The graphical unitary group approach and its application to direct configuration interaction calculations*, Springer-Verlag; 1981.
- [117] P. R. SURJÁN, *The Brillouin Theorem. In: Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, (1989).
- [118] P. O. WIDMARK, *European Summer School in Quantum Chemistry*, vols I-III. Lund: Lund University; 2007.
- [119] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR, P. E. M. SIEGBAHN, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem Phys 1980;48:157-173.
- [120] J. PALDUS, *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, Vol. 2, H. Eyring and D. G. Henderson (eds.), Academic Press, NY (1976).
- [121] B. O. ROOS, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, In: Lawley KP, editor. *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*. Chichester: John Wiley and Sons, Ltd; 1987.
- [122] K. HIRAO, *Recent Advances in Multireference Methods*, World Scientific, Volume 4, 1999.
- [123] I. SHAVITT, *Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches*, The Journal of Chemical Physics, **73**, 5711 (1980).
- [124] M. HÄSER, *Møller-Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules*, Theoretica chimica acta, 147-173, (1993).
- [125] K. ANDERSSON, P. MALMQVIST, B. O. ROOS, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, The Journal of Chemical Physics, **96**, 1218 (1992).
- [126] K. ANDERSSON, *Multiconfigurational Perturbation Theory [PhD thesis]*, Lund University Department of Theoretical Chemistry, Chemical Center, P.O.B. 124, S-221 00 Lund, Sweden; (1992).
- [127] C. ANGELI, M. PASTORE, R. CIMIRAGLIA, *New perspectives in multireference perturbation theory: the n-electron valence state approach*, Theor. Chim. Acta; 117: 753-754, (2007).
- [128] H. NAKANO, *Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions*, Journal of Computational Chemistry **99** (10), 15, (1993).

- [129] R. K. CHANDHURI, K. F. FREED, G. HOSE, P. PIECUCH, K. KOWALSKI, M. WLOCH, S. CHATTOPADHYAY, D. MUKHERJEE, Z. ROLIK, A. SZABADOS, G. TOTH, P. SURJAN, *Comparison of low-order multireference many-body perturbation theories*, J. Chem Phys; 122: Art. 134110, (2005).
- [130] A. GHOSH, E. GONZALEZ, E. TANGEN, B. O. ROOS, *Mapping the  $d-d$  excited-state manifolds of transition metal-diiminato-imido complexes. A comparison of DFT and CASPT2 energetics*, J. Phys. Chem A.; 112: 12792-12798, (2008).
- [131] M. SCHREIBER, M. R. SILVA-JUNIOR, S. P. A. SAUER, W. THIEL, *Benchmarks of electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3*, J. Chem. Phys.; 128: Art. 134110, (2008).
- [132] K. G. DYALL, *The choice of a zeroth-order Hamiltonian for second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent-field reference function.*, J. Chem. Phys.; 102:4909-4918, (1995).
- [133] H. NAKANO, *Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions*, Journal of Computational Chemistry **99** (10), 15 1993.
- [134] H. J. WERNER, W. A. MEYER, *A Quadratically Convergent MCSCF Method for the Simultaneous Optimization of Several States*, J. Chem. Phys. 1981, 74 (10), 5794.
- [135] H. NAKANO, R. UCHIYAMA, K. HIRAO, *Quasi-Degenerate Perturbation Theory with General Multiconfiguration Self-Consistent Field Reference Functions*, Vol. 23, No. 12 Journal of Computational Chemistry, 2002.
- [136] G. GHIGO, B. O. ROOS, P. A. MALMQVIST, *A modified definition of the zeroth order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2)*, Chem. Phys. Lett.; 396: 142-149, (2004).
- [137] C. GONZALEZ, H. B. SCHLEGEL, *An improved algorithm for reaction path following*, The Journal of Chemical Physics 90, 2154 (1989).
- [138] J. I. VAN DER VLUGT, *Advances in selective activation and application of ammonia in homogeneous catalysis*, Chem. Soc. Rev., **39**, 2302-2322, (2010).
- [139] J. HOOVER, *Ammonia activation at a metal*, Science, (80- ), **354**, 707-708, (2016).
- [140] M. J. BEZDEK, S. GUO, P. J. CHIRIK, *Coordination-induced weakening of ammonia, water, and hydrazine X-H bonds in a molybdenum complex*, Science, (80- ), **354**, 730-733, (2016).
- [141] I. PAPPAS, P. J. CHIRIK, *Ammonia Synthesis by Hydrogenolysis of Titanium-Nitrogen Bonds Using Proton Coupled Electron Transfer*, J. Am. Chem. Soc., (80- ), **137**, 3498-3501, (2015).
- [142] J. M. CUERVA, A. G. CAMPAÑA, J. JUSTICIA, A. ROSALES, J. L. OLLER-LÓPEZ, R. ROBLES, D. J. CÁRDENAS, E. BUÑUEL, J. E. OLTRA, *Water: The Ideal Hydrogen-Atom Source in Free-Radical Chemistry Mediated by TiIII and Other Single-Electron-Transfer Metals*, Angew. Chemie Int. Ed., **45**, 5522-5526, (2006).
- [143] K. T. TARANTINO, D. C. MILLER, T. A. CALLON, R. R. KNOWLES, *Bond-Weakening Catalysis: Conjugate Aminations Enabled by the Soft Homolysis of Strong N-H Bonds*, J. Am. Chem. Soc., **137**, 6440-6443, (2015).

- [144] H. FANG, Z. LING, K. LANG, P. J. BROTHERS, B. DE BRUIN, X. FU, *Germanium(III) corrole complex: reactivity and mechanistic studies of visible-light promoted N-H bond activations*, *Chem. Sci.*, **5**, 916-921, (2014).
- [145] M. PARADAS, A. G. CAMPAÑA, T. JIMÉNEZ, R. ROBLES, J. E. OLTRA, E. BUÑUEL, J. JUSTICIA, D. J. CÁRDENAS, J. M. CUERVA, *Understanding the Exceptional Hydrogen-Atom Donor Characteristics of Water in TiIII-Mediated Free-Radical Chemistry*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12748-12756, (2010).
- [146] D. A. SPIEGEL, K. B. WIBERG, L. N. SCHACHERER, M. R. MEDEIROS, J. L. WOOD, *Deoxygenation of Alcohols Employing Water as the Hydrogen Atom Source*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12513-12515, (2005).
- [147] J. M. MAYER, *Understanding Hydrogen Atom Transfer: From Bond Strengths to Marcus Theory*, *Acc. Chem. Res.*, **44**, 36-46, (2011).
- [148] V. BLAGOJEVIC, V. V. LAVROV, G. K. KOYANAGI, D. K. BOHME, *Early atomic transition metal cations reacting with ammonia at room temperature: H<sub>2</sub> elimination and NH<sub>3</sub> ligation kinetics across and down the periodic table*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **435**, 181-187, (2019).
- [149] S. I. GORELSKY, V. V. LAVROV, G. K. KOYANAGI, A. C. HOPKINSON, D. K. BOHME, *Effect of Spin-Surface Crossing on the Kinetics of Sequential Ligation of Ru<sup>+</sup> with Ammonia in the Gas Phase at Room Temperature*, *J. Phys. Chem. A.*, **105**, 41, 9410-9414, (2001).
- [150] F. WEIGEND, R. AHLRICHS, *Balanced basis sets of split valence triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Re: Design and assessment of accuracy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3297-3305, (2005).
- [151] K. L. SCHUCHARDT, B. T. DIDIER, T. ELSETHAGEN, L. SUN, V. GURUMOORTHI, J. CHASE, J. LI, T. L. WINDUS, *Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences*, *J. Chem. Inf. Model.*, **47**, 1045-1052, (2007).
- [152] D. FELLER, *The role of databases in support of computational chemistry calculations*, *J. Comput. Chem.*, **17**, 1571-1586, (1996).
- [153] D. ANDRAE, U. HÄUßERMANN, M. DOLG, H. STOLL AND H. PREUß, *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements*, *Theor. Chim. Acta*, **77**, 123-141, (1990).
- [154] D. J. FELLER, *The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations*, *J. Comp. Chem.*, 17(13), 1571-1586, (1996).
- [155] K. L. SCHUCHARDT, B. T. DIDIER, T. ELSETHAGEN, L. SUN, V. GURUMOORTHI, J. CHASE, J. LI, T. L. WINDUS, *Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences*, *J. Chem. Inf. Model.*, 47(3), 1045-1052, doi:10.1021/ci600510j, (2007).
- [156] F. AQUILANTE, J. AUTSCHBACH, R. K. CARLSON, L. F. CHIBOTARU, M. G. DELCEY, L. DE VICO, I. FDEZ. GALVÁN, N. FERRÉ, L. M. FRUTOS, L. GAGLIARDI, M. GARAVELLI, A. GIUSSANI, C. E. HOYER, G. LI MANNI, H. LISCHKA, D. MA, P. Å. MALMQVIST, T. MÜLLER, A. NENOV, M. OLIVUCCI, T. B. PEDERSEN, D. PENG, F. PLASSER, B. PRITCHARD, M. REIHER, I. RIVALTA, I. SCHAPIRO, J.

- SEGARRA-MARTÍ, M. STENRUP, D. G. TRUHLAR, L. UNGUR, A. VALENTINI, S. VANCOILLIE, V. VERYAZOV, V. P. VYSOTSKIY, O. WEINGART, F. ZAPATA, R. LINDH, *Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table*, *J. Comput. Chem.*, **37**, 506-541, (2016).
- [157] A. R. RAVISHANKARA, J. S. DANIEL, R. W. PORTMANN, *Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century*, science science.sciencemag.org, (2009).
- [158] D. J. WUEBBLES, *Nitrous Oxide: No Laughing Matter*, science science.sciencemag.org, (2009).
- [159] R. G. GILBERT, I. G. ROSS, *Unimolecular reactions as radiationless transitions. Calculation of the rate of decomposition of N<sub>2</sub>O*, *Australian Journal of Chemistry*, (1971).
- [160] R. G. GILBERT, I. G. ROSS, *Concept of Activation Energy in Unimolecular Reactions*, *The Journal of Chemical Physics* 57, 2299 (1972).
- [161] J. TROE, H. G. WAGNER, *Unimolecular Dissociation of Small Molecules*, *Physical Chemistry of Fast Reactions*, Springer, (1973).
- [162] J. E. DOVE, J. TROE, *Theory of transient phenomena in thermal unimolecular reactions*, *Chemical Physics*, Elsevier, (1978).
- [163] H. ENDO, K. GLANZER, J. TROE, *Shock wave study of collisional energy transfer in the dissociation of nitrogen dioxide, nitrosyl chloride, ozone, and nitrous oxide*, *Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, (1979).
- [164] W. FORST, A. P. PENNER, *Analytic solution of relaxation in a system with exponential transition probabilities. II. The initial transients*, *The Journal of Chemical Physics*, (1980).
- [165] R. G. GILBERT, S. C. SMITH, *Theory of unimolecular and recombination reactions*, - agris.fao.org, (1990).
- [166] H. O. PRITCHARD, S. R. VATSYA, *Shapes of unimolecular fall-off curves*, *J. Phys. Chem.*, (1992).
- [167] A. H. H. CHANG, D. R. YARKONY, *On the electronic structure aspects of spin-forbidden processes in N<sub>2</sub>O*, *The Journal of chemical physics*, (1993).
- [168] W. LIN, Z. VARGA, G. SONG, Y. PAUKKU, D. G. TRUHLAR, *Global triplet potential energy surfaces for the N<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ) + O (3P) → NO (X<sup>2</sup>Π) + N (4S) reaction*, *The Journal of chemical physics*, 144, 024309 (2016).
- [169] E. R. FISHER, *On the Quenching of O(1D) by N<sub>2</sub> and Related Reactions*, *The Journal of Chemical Physics* 57, 1966 (1972).
- [170] W. D. BRESHEARS, *Falloff behavior in the thermal dissociation rate of N<sub>2</sub>O*, *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, (1995).
- [171] J. B. DELOS, *On the reactions of N<sub>2</sub> with O*, *The Journal of Chemical Physics* 59, 2365 (1973).

- [172] D. L. BAULCH, D. D. DRYSDALE, D. G. HORNE, A. C. LLOYD, *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions*, Butterworths: London, (1973).
- [173] S. C. BARTON, J. E. DOVE, *Mass spectrometric studies of chemical reactions in shock waves: the thermal decomposition of nitrous oxide*, Canadian Journal of Chemistry, NRC Research Press, (1969).
- [174] G. A. VOMPE, Russ. J. Phys. Chem. (Transl. of Zh. Fiz. Khim.), 47, 788, (1973).
- [175] V. P. BALAKNINE, J. VANDOOREN, P. J. VAN TIGGELEN, Combust. Flame, 28, 165, (1977).
- [176] V. I. GOLOVICHEV, R. I. SOLOUKHIN, *Combustion kinetics of a mixture of hydrogen and nitrous oxide in shock waves*, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Springer, (1975).
- [177] E. S. FISHBURNE, R. EDSE, *Reaction between atomic oxygen and nitrous oxide*, The Journal of Chemical Physics, (1966).
- [178] W. H. LIPKEA, D. MILKS, R. A. MATULA, *Nitrous oxide decomposition and its reaction with atomic oxygen*, Combustion Science, (1973).
- [179] S. C. BABER, A. M. DEAN, *N<sub>2</sub>O Dissociation behind reflected shock waves*, International Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1975).
- [180] S. C. BABER, A. M. DEAN, *N<sub>2</sub>O Dissociation behind reflected shock waves*, International Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1975).
- [181] M. RÖHRIG, E. L. PETERSEN, D. F. DAVIDSON, *The pressure dependence of the thermal decomposition of N<sub>2</sub>O*, Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1996).
- [182] M. RÖHRIG, E. L. PETERSEN, D. F. DAVIDSON, *The pressure dependence of the thermal decomposition of N<sub>2</sub>O*, Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1996).
- [183] M. T. ALLEN, R. A. YETTER, F. L. DRYER, *The decomposition of nitrous oxide at  $1.5 \leq P \leq 10.5$  atm and  $1103 \leq T \leq 1173$  K*, International journal of chemical, Wiley Online Library, (1995).
- [184] A. M. DEAN, *Shock tube studies of the N<sub>2</sub>O/Ar and N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O/Ar systems*, International Journal of Chemical Kinetics, Wiley Online Library, (1976).
- [185] Y. HIDAKA, H. TAKUMA, M. SUGA, *Shock-tube studies of N<sub>2</sub>O decomposition and N<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub> reaction*, Bulletin of the Chemical Society, (1985).
- [186] P. ROTH, F. JUST, Just, Th. Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1977, 81, 572.
- [187] K. M. PAMIDIMUKKALA, A. LIFSHITZ, G. B. SKINNER, *Resonance absorption measurements of atom concentrations in reacting gas mixtures. VI. Shapes of the vacuum ultraviolet oxygen (<sup>3</sup>S – <sup>3</sup>P) resonance triplet from microwave sources and empirical calibration in a shock tube*, The Journal of Chemical Physics 75, 1116 (1981).
- [188] P. FRANK, T. JUST, *High Temperature Reaction Rate for H + O<sub>2</sub> → OH + O and OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H*, Wiley Online Library, (1985).

- [189] N. FUJII, S. SAGAWAI, T. SATO, Y. NOSAKA, H. MIYAMA, *Study of the thermal dissociation of nitrous oxide and carbon dioxide using oxygen(<sup>3</sup>P) atomic resonance absorption spectroscopy*, J. Phys. Chem., (1989).
- [190] J. V. MICHAEL, K. P. LIM, *Rate constants for the N<sub>2</sub>O reaction system: Thermal decomposition of N<sub>2</sub>O; N + NO → N<sub>2</sub> + O; and implications for N<sub>2</sub>O; O + N<sub>2</sub> → NO + N*, The Journal of chemical physics, (1992).
- [191] P. GLARBORG, J. E. JOHNSON, K. DAM-JOHANSEN, *Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition*, Combustion and Flame, Elsevier, (1994).
- [192] H. LOIRAT, F. CARALP, W. FORST, *Thermal unimolecular decomposition of nitrous oxide at low pressures*, J. Phys. Chem., (1985).
- [193] W. JOST, K. W. MICHEL, J. TROE, H. WAGNER, Naturforsch. A. Phys. Sci. 1964, 19, 59.
- [194] H. A. OLSCHESKI, J. TROE, H. WAGNER, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 70, 450, (1966).
- [195] A. A. BORISOV, G. I. SKACHKOV, Kinet. Catal. (Transl. of Kinet. Katal.) 13, 42, (1972).
- [196] SOLOUKHIN, R. I., Dokl. Phys. Chem. 1972, 207, 912.
- [197] S. C. BABER, DEAN, A. M. Int. J. Chem. Kinet., 7, 381, (1975).
- [198] J. E. DOVE, W. S. NIP, H. TEITELBAUM, Proceedings of the 15th International Symposium on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburgh, (1975).
- [199] A. M. DEAN, Int. J. Chem. Kinet., 8, 459, (1976).
- [200] A. M. DEAN, D. C. STEINER, J. Chem. Phys. 1977, 66, 598.
- [201] J. P. MONAT, R. K. HANSON, C. H. KRUGER, Combust. Sci. Technol., 16, 21., (1977).
- [202] H. ENDO, K. GLANZER, J. TROE, J. Phys. Chem., 83, 2083., (1979).
- [203] M. RÖHRIG, E. L. PETERSEN, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Int. J. Chem. Kinet., 28, 599, (1996).
- [204] K. G. P. SULZMAN, J. M. KLINE, S. S. PENNER, Proceedings of the 12th International Symposium on Shock Tubes WaVes; University of Washington Press: Seattle, (1980).
- [205] I. S. ZASLONKO, A. S. LOSEV, E. V. MOZZHUKHIN, Y. K. MUKOSEEV, Kinet. Catal. (Transl. of Kinet. Katal.), 21, 311, (1980).
- [206] A. J. MARKS, D. L. THOMPSON, *A phase-space theory and Monte Carlo sampling method for studying nonadiabatic unimolecular reactions*, The Journal of chemical physics, (1992).
- [207] J. WARNATZ, U. MASS, R. W. DIBBLE, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1999).

- [208] S. SALIMIAN, R. K. HANSON, C. H. KRUGER, *Ammonia oxidation in shock-heated NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O/Ar mixtures*, Combustion and Flame Volume 56, Issue 1, (1984).
- [209] W. TSANG, J. T. HERRON, *Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion I. Reactions Involving NO, NO<sub>2</sub>, HNO, HNO<sub>2</sub>, HCN and N<sub>2</sub>O*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 20, 609 (1991).
- [210] D. F. DAVIDSON, A. Y. DI ROSA, A. Y. CHANG, R. K. HANSON, *Proceedings of the 18th International Symposium on Shock Tubes Waves*, VCH: Weinheim, (1992); p 183.
- [211] M. W. SCHMIDT, K. K. BALDRIDGE, J. A. BOATZ, S. T. ELBERT, M. S. GORDON, J. H. JENSEN, S. KOSEKI, N. MATSUNAGA, K. A. NGUYEN, S. SU, T. L. WINDUS, M. DUPUIS, J. A. J. MONTGOMERY, *Comput. Chem.*, 14, 1347, (1993).
- [212] F. WEIGEND, R. AHLRICHS, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*, Phys Chem Chem Phys. 21;7(18):3297-305. (2005)
- [213] A. KRAMIDA, YU. RALCHENKO, J. READER, NIST ASD TEAM (2020), *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8)*, [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2020, November 5]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
- [214] J. E. SANSONETTI, W. C. MARTIN, *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **34**, 1559, (2005).
- [215] P. A. M. DIRAC, *The Quantum Theory of the Electron*, Proc. Roy. Soc., 117:610–624, (1998).
- [216] W. PAULI, *Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons*, Z Phys, 43: 601–623, (1927).
- [217] C. M. MARIAN, *Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules*, WIREs Comput Mol Sci, 2: 187–203 doi: 10.1002/wcms.83, (2012).
- [218] S. WEBB, *Measuring the Universe: The Cosmological Distance Ladder*, Springer, (1999).
- [219] R. ESTALELA, G. ANGLADA, *Introducción a la Física del Medio Interestelar*, Universitat Barcelona, ISBN 978-84-475-3253-7, (2008).
- [220] H. I. EWEN, E. M. PURCELL, *Observation of a line in the galactic radio spectrum*, Nature 168, 356-358 (1951).
- [221] A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*, University Science Books, California, (2000).
- [222] S. P. WALCH, R. L. JAFFE, *Calculated potential surfaces for the reactions: O + N<sub>2</sub> → NO + N and N + O<sub>2</sub> → NO + O*, J. Chem. Phys. 86 (12), 15 June (1987).
- [223] P. GAMALLO, M. GONZÁLEZ, R. SAYÓS, *Ab initio derived analytical fits of the two lowest triplet potential energy surfaces and theoretical rate constants for the N(<sup>4</sup>S) + NO(X<sup>2</sup>Π) system*, The Journal of Chemical Physics 119, 2545 (2003).



- [224] W. LIN, Z. VARGA, G. SONG, Y. PAUKKU, D. G. TRUHLAR, *Global triplet potential energy surfaces for the  $N_2(X^1\Sigma) + O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) + N(^4S)$  reaction*, The Journal of Chemical Physics 144, 024309 (2016).
- [225] H. OKABE, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York, (1978).
- [226] R. SAYÓS, R. VALERO, J. M. ANGLADA, M. GONZÁLEZ, *Theoretical investigation of the eight low-lying electronic states of the cis- and trans-nitric oxide dimers and its isomerization using multiconfigurational second-order perturbation theory (CASPT2)*, J. Chem. Phys., Vol. 112, No. 15, 15 (2000).
- [227] P. W. ATKINS, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, (1983).
- [228] S. F. BOYS, F. BERNARDI, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Molecular Physics, Taylor and Francis, (1970).
- [229] K. P. HUBER, *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*, Elsevier, (1982).
- [230] A. R. W. MCKELLAR, J. K. G. WATSON, B. J. HOWARD, *The NO dimer:  $^{15}N$  isotopic infrared spectra, line-widths, and force field*, Molecular Physics, Taylor and Francis, (1995).
- [231] J. F. CANTY, E. G. STONE, S. B. H. BACH, D. W. BALL, *Matrix isolation and theoretical studies of ONNO: Assignment of a new combination band and density functional calculations*, Chemical physics, Elsevier, (1997).
- [232] S. MAROUANI, M. BAHRI, H. BATHIS, M. HOCHLAF, *Reactivity of the NO Dimer: On the Role of the Triplet Electronic States*, J. Phys. Chem. A, 114, 3025–3030, (2010).
- [233] V. MENOUX, R. L. DOUCEN, C. HAEUSLE, *Etude à basse température dans l'infrarouge proche du dimère  $(NO)_2$* , Canadian Journal of Physics, (1984).
- [234] H. A. DUARTE, E. PROYNOV, D. R. SALAHUB, *Density functional study of the NO dimer using GGA and LAP functionals*, The Journal of Chemical Physics 109, 26 (1998).
- [235] C. M. WESTERN, P. R. R. LANGRIDGE-SMITH, B. J. HOWARD, *Molecular beam electric resonance spectroscopy of the nitric oxide dimer*, Molecular Physics, Taylor and Francis, (1981).
- [236] S. G. KUKOLICH, *The structure of the nitric oxide dimer*, Journal of the American Chemical Society, (1982).
- [237] W. A. BROWN, P. GARDNER, D. A. KING, *Very Low Temperature Surface Reaction:  $N_2O$  Formation from NO Dimers at 70 to 90 K on Ag(111)*, J. Phys. Chem., 99 (18), pp 7065–7074, (1995).
- [238] R. MCWEENY, Rev. Mod. Phys, 32, 335 1960.
- [239] W. KUTZELNIGG, G. DEL RE, G. BERTHIER, Phys. Rev. 1968, 172, 49.
- [240] C. E. DYKSTRA, G. FRENKING, K. S. KIM, G. E. SCUSERIA, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Elsevier, 2005.

- [241] K. RAGHAVACHARI, J. B. ANDERSON, *Electron Correlation Effects in Molecules*, J. Phys. Chem., 100, 12960-12973 1996.
- [242] I. SHAVITT, *The graphical unitary group approach and its application to direct configuration interaction calculations*, Springer-Verlag, 1981.
- [243] J. PALDUS, *Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations of atomic and molecular systems*, J Chem Phys 1974;61:5321-5330.
- [244] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, J. OLSEN, *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley and Sons, Ltd, 2000.
- [245] P. JØRGENSEN, J. SIMONS, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, 1981.
- [246] J. AVERY, *Creation and Annihilation Operators*, McGraw-Hill, 1976.
- [247] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Second quantization in the electronic theory of molecules*, Academic Press, 1966, p. 105.
- [248] R. P. FEYNMAN, A. R. HIBBS, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Emenden Edition, 2010.
- [249] L. PIELA, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier, 2007.
- [250] A. SZABO, N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1982.
- [251] P. R. SURJÁN, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer-Verlag, 1989.
- [252] P. A. M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th edn, Oxford University Press, 1958.

# E

Artículo “Low-Energy Pathways  
Found for the NH<sub>3</sub> Activation and  
H<sub>2</sub> Elimination by the Werner-Type  
Complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> (M = Fe, Ru,  
and Os)”

## Z Electro, Physical &amp; Theoretical Chemistry

# Low-Energy Pathways Found for the NH<sub>3</sub> Activation and H<sub>2</sub> Elimination by the Werner-Type Complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> (M = Fe, Ru and Os).

Alejandro Avilés,<sup>[a]</sup> Ana E. Torres,<sup>[b]</sup> and Fernando Colmenares\*<sup>[a]</sup>*Dedicated to Professor Hugo Torrens on the occasion of his 72th birthday.*

The interactions of NH<sub>3</sub> with the transition metal complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (M = Fe, Ru, Os; n = 0–4) were investigated theoretically with the aim of analyzing the factors that determine their reactivity patterns and product distributions. The reactions of ammonia with the low-coordination complexes of the three metallic ions (n = 1–3) lead only to the addition product M(NH<sub>3</sub>)<sub>n+1</sub><sup>+</sup>. However, once the highest-coordinated complex M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> is reached, each of the reactions evolves to metal-

inserted species through low energy channels. For osmium, the hydrogen abstraction from an additional NH<sub>3</sub> molecule by the inserted intermediate H Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup> leads to H<sub>2</sub> elimination products along a favorable pathway. The facile breaking of the strong N–H bond of ammonia by these Werner-type complexes is by far the most striking finding emerging from this study. Hopefully, this could inspire future contributions in the areas of chemical and bioinorganic catalysis.

## Introduction

Activation of ammonia by transition metal containing systems represents a challenge both experimentally and theoretically.<sup>[1]</sup> Even when the NH<sub>3</sub> molecule constitutes a building block of many chemicals and pharmaceuticals, it is rarely used as a substrate in their synthesis, due mainly to its strong N–H bond (near 107.2 kcal/mol). For the same reason, the use of ammonia in catalytic reactions mediated by transition metal systems is scarce.<sup>[2]</sup> In addition to its high N–H bond dissociation energy, reactions of ammonia with transition atoms tend to yield unreactive Werner-type complexes. Nevertheless, the use of ammonia as a primary substrate could open a wide window to potential applications. For instance, ammonia could be a good candidate for fuel cells as it does not generate greenhouse gases and can be stored more easily than hydrogen.<sup>[3]</sup> Likewise, its direct use as substrate could limit the generation of by-products in the synthesis of amine-containing organic molecules utilized in pharmaceutical and materials applications.


Recently, Bezdek et al. reported the synthesis of an ammonia-bound terpyridine bis(phosphine) molybdenum(I)

complex which evolves to H<sub>2</sub> elimination products upon gently heating.<sup>[4]</sup> According to these authors, this reaction does not occur via a deprotonation or an oxidative addition mechanism. Instead, they proposed that the N–H bond of the NH<sub>3</sub> group cleaves homolytically yielding an amido-complex and H<sub>2</sub>. As discussed by those authors, the coordination environment and redox properties of the molybdenum complex favor a significant decrease (by 53.7 kcal/mol) of the N–H bond dissociation free energy. The value reported for this energy in reference 4 is 45.8 kcal/mol (characteristic values for some other Werner-type complexes are around 75–100 kcal/mol). In fact, the authors termed this effect as a non-classical coordination. Although less impressive, some other few examples of reactions involving significant weakening of the N–H and O–H bonds have been reported.<sup>[5–11]</sup> In those investigations, it has also been stressed the important role played by the ligands bonded to the metallic center in the coordination-induced bond weakening. However, the specific way in which they affect the reactivity exhibited by this kind of compounds is still an open question. In fact, the inherent complexity of the structures of those compounds hinders in most of the cases analyzing the metal-ligand interactions separately from other factors.

The study of the simple reactions M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>, can allow to gain some insight into the role played by the ligands on the reactivity exhibited by these systems (interestingly, these ammine-complexes resemble the charge and the nitrogen environment surrounding the molybdenum compound reported in reference 4). These interactions have been investigated experimentally and theoretically by several authors.<sup>[12–32]</sup> Recently, Blagojevic et al. studied the sequential ligation of NH<sub>3</sub> to monocations of elements belonging to the three transition-series by mass spectrometry.<sup>[27]</sup> Although the product distribu-

[a] A. Avilés, Dr. F. Colmenares  
Departamento de Física y Química Teórica  
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México  
México CDMX. 04510, Mexico.  
E-mail: colmen@unam.mx

[b] Dr. A. E. Torres  
Departamento de Micro y Nanotecnologías  
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología  
Universidad Nacional Autónoma de México  
México CDMX. 04510, Mexico

 Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/slct.202003816>

tions determined for these reactions do not obey a regular pattern, most of the reactions involving metal ions belonging to the early transition groups and the third-row transition series (except rhenium) led to  $H_2$  elimination products, whereas the middle and final elements of the first and second series evolved to  $NH_3$  addition products. As mentioned above, it is surprising the presence of  $H_2$  in the product distributions determined for some of these reactions, as this necessarily implies the breaking of the N–H bond of the  $NH_3$  molecule (considered in general a very unreactive molecule in transition metal mediated reactions). In fact, this could be even more impressive when it is considered that the results emerging from those studies were obtained under moderate conditions. Other important and striking results concern the irregular pattern determined in the kinetic rates for some of those interactions. For instance, whereas the rate of  $NH_3$  ligation for the reactions with  $Fe^+$  decreases with the binding of an additional  $NH_3$  molecule to each of the  $Fe(NH_3)_n^+$  complexes, the kinetic rates for the corresponding reactions with  $Ru^+$  exhibit an unexpected increase when the fourth  $NH_3$  molecule is added to the complex  $Ru(NH_3)_3^+$ .<sup>[28,29]</sup> This anomalous behavior was rationalized in terms of an intersystem crossing between the potential energy surfaces belonging to the quartet and doublet electronic states which emerge from the reactants  $Ru(NH_3)_3^+ + NH_3$ . However, it seems unlikely that the relativistic effects that could explain for the interactions between these electronic states play an important role for this reaction. According to the information provided in this contribution (Figure S2) the spin-orbit coupling between those electronic states is relatively small. As discussed later, the variations in the kinetic rates for the sequential reactions of ruthenium could be ascribed to a change in the reaction pattern, which shifts from the sequential addition of  $NH_3$  molecules to the metallic center (to yield Werner-type complexes  $Ru(NH_3)_n^+$ ) to a reaction scheme in which the  $NH_3$  molecule reacts with the complex  $Ru(NH_3)_4^+$  to produce the inserted species  $Ru(NH_3)_4(NH_2)(H)^+$  via radical intermediates.

The reactions of ammonia with different naked transition ions have been investigated theoretically.<sup>[18–24]</sup> The energy profiles predicted for those simple interactions  $M^+ + NH_3$  exhibit common features. Regardless the metal ion, a very deep energy minimum appears at the initial stage of the potential energy surfaces. This potential well corresponds to the adduct  $MNH_3^+$  which arises from the electrostatic interaction between the metal ion and the ammonia molecule. Once the adduct is formed, pathways for the insertion of the metal ion into the N–H bond to form the complex  $H–M–NH_2^+$  and/or  $H_2$  elimination products show in all the cases considerable energy barriers. According to this picture, those reactions should stop when the adduct  $MNH_3^+$  is yielded (in some few cases, the inserted complex  $H–M–NH_2^+$  could be attained). This description does not match with the results emerging from the experimental determinations made for those interactions (as mentioned before,  $H_2$  elimination is detected for some of them). Presumably, this discrepancy could arise from inherent limitations in the model used to describe these interactions. According to the results reported in references 27–29, most of

the reactions of ammonia with transition metal ions yield  $M(NH_3)_n^+$  complexes. The reactivity patterns exhibited by the metallic ions could be affected by the  $NH_3$  ligands. These metal-ligand interactions are absent in the simple model  $M^+ + NH_3$ . Hence, the study of the reactions  $M(NH_3)_n^+ + NH_3$  could allow rationalizing the role played by the  $NH_3$  ligands on the reactivity patterns followed by these interactions and, therefore, in their product distributions.

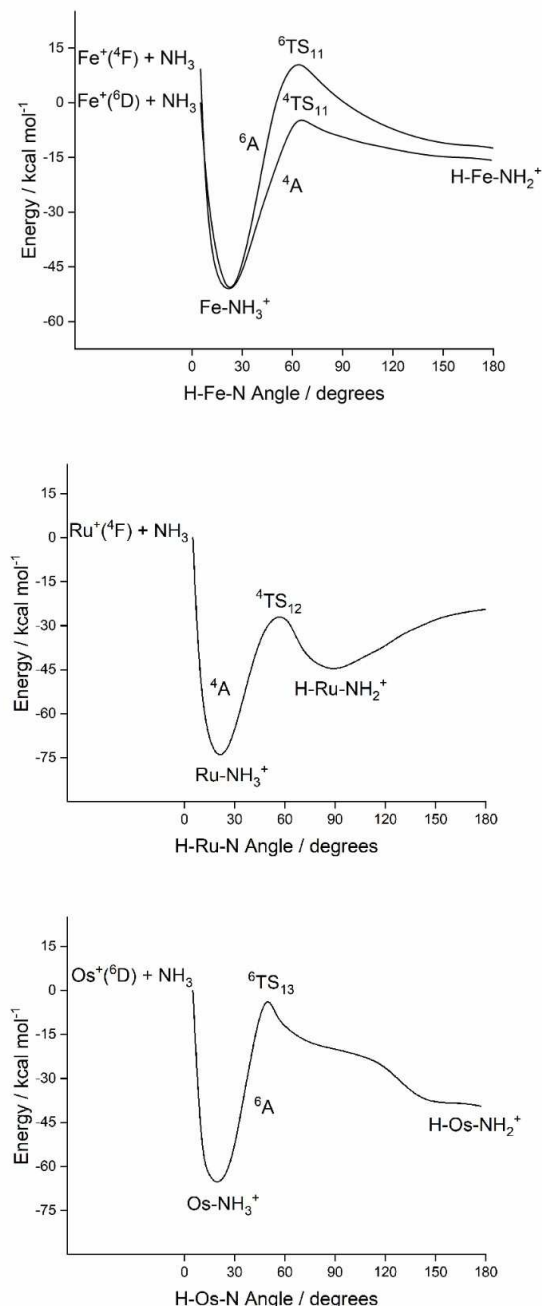
Several authors have investigated the stability of the ammine complexes  $M(NH_3)_n^+$  through the analysis of experimentally or theoretically determined binding enthalpies for successive  $NH_3$  ligation reactions.<sup>[29–32]</sup> Although some important aspects regarding the reactivity followed by the interactions  $M(NH_3)_n^+ + NH_3$  have been inferred from those studies, to the best of our knowledge, detailed investigations on the factors determining the mechanistic patterns obeyed by these reactions have not been carried out. In this study, we have explored theoretically the sequential ligation of ammonia molecules to  $Fe^+$ ,  $Ru^+$  and  $Os^+$  through CASSCF (Complete active space Self-consistent field) and CASPT2 (Complete active space second-order perturbation theory) calculations.

Two possible mechanisms were considered to perform the analysis. For each interaction, we investigated the pathways connecting the reactants  $M(NH_3)_n^+ + NH_3$  with the addition complex  $M(NH_3)_{n+1}^+$  and the inserted species  $M(NH_3)_n(H)NH_2^+$  through an oxidative addition mechanism. Likewise, it was analyzed the viability of using a two-step reaction scheme involving the formation and recombination of the radical fragments  $M(NH_3)_n(H)^+ + NH_2$  (yielded by abstraction of an hydrogen atom by the metallic moiety) to rationalize the formation of the inserted fragments  $M(NH_3)_n(H)NH_2^+$ . A similar two-step radical reaction scheme has been used in previous contributions to explain for the observed products in other reactions.<sup>[33–38]</sup> Although mass-spectrometry determinations on these reactions have inspired the present study, this investigation is mainly focused on the analysis of the factors that could be relevant in determining the role of the metal-ligand interactions on the  $NH_3$  activation by the ammine complexes yielded by sequential addition of  $NH_3$  ligands to the metallic center. However, even when our reaction models do not consider the experimental conditions of the spectroscopic determinations, there is a good agreement between the results presented herein and those obtained by mass spectrometry for the investigated interactions. For the single interactions  $M^+ + NH_3$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ), a theoretical study focussed on some of the factors that could determine the transition from a termolecular to a bimolecular kinetics under those experimental conditions is in progress.

## Results and Discussion

### Oxidative addition of ammonia to $Fe^+$ , $Ru^+$ and $Os^+$

The potential energy curves for the insertion of each of the metallic ions into the N–H bond of the ammonia molecule through the channels emerging from the lowest-lying electronic states of the reactants are shown in Figure 1. The



**Figure 1.** CASCF Potential energy curves for the insertion of each of the metal ions into the N–H bond of the  $\text{NH}_3$  molecule through the lowest lying electronic states of the reactants  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$ . For all the reactions, the pathway joining the inserted structure  $\text{H-M-NH}_2^+$  with the intermediate  $(\text{H}_2)\text{MNH}^+$  (not shown in the plots) exhibits a considerable energy barrier (around 50 kcal/mol).

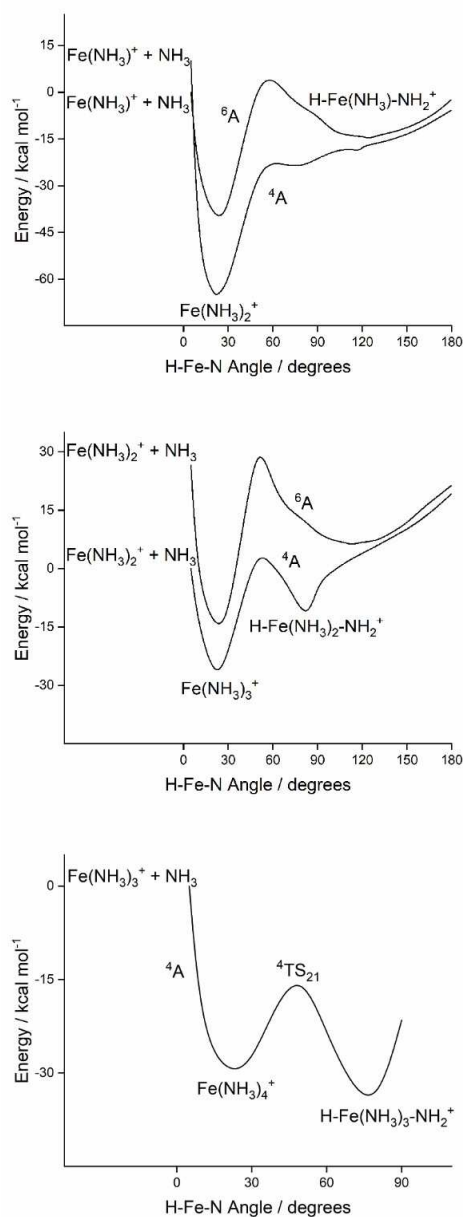
channels arising from the lowest-lying sextuplet state of the reactants  $\text{Ru}^+(\text{6D}) + \text{NH}_3$  were not explored because this asymptote lies around 25.5 kcal/mol above the ground state of the reactants. For the reaction of ammonia with  $\text{Os}^+$  only the sextuplet pathway evolving from the ground state of the reactants was investigated given that electronic states with lower spin-multiplicity have not been observed for this ion.<sup>[39]</sup> At the initial stage, all the plots exhibit a deep potential well. These energy minima were also detected in the curves obtained for the approach of the reactants along the  $\text{M-N}$  axis (shown in Figure S1). No significant changes in the geometrical parameters of the fragments were determined for the structures  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  located at those potential wells. Thus, each of these adducts seems to emerge from the electrostatic interaction between the  $\text{NH}_3$  and the metal ion. For each reaction, the pathway connecting the adduct  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  with the inserted species  $\text{H-M-NH}_2^+$  exhibits a considerable energy barrier. Hence, these reactions should stop when the adduct  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  is formed (even when stable inserted structures  $\text{H-M-NH}_2^+$  were located for these interactions). This reaction pattern is similar to that previously reported in other theoretical studies on the interactions of ammonia with different transition metal ions.<sup>[18–24]</sup> Whereas the formation of the adduct  $\text{M}(\text{NH}_3)^+$  arising from the electrostatic interactions between the reactants could be expected for this kind of reactions, the high values predicted for the energy barriers separating the electrostatic adduct from the inserted complex  $\text{H-M-NH}_2^+$  are not consistent with the experimental data obtained from spectrometric determinations. For instance, the reactions of  $\text{NH}_3$  with different ions lead to  $\text{H}_2$  elimination products under soft or moderate conditions.<sup>[29]</sup> For those reactions, the N–H bond activation should necessarily occur. Thus, essential aspects of these interactions are not accurately described by modelling them through the simple interaction of a naked transition ion with  $\text{NH}_3$ .

According to data provided in references,<sup>[27–29]</sup> stable complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  have been observed for the reactions of ammonia with  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ru}^+$  and  $\text{Os}^+$ . Thus, we explored the role played by the ligands attached to the metal ions on the reactivity of the metallic fragment toward the N–H bond activation. For this reason, we investigated the oxidative addition of  $\text{NH}_3$  to the metallic complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$ .

#### Oxidative addition of ammonia to the species $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$ ( $n = 1-4$ )

Potential energy curves for the insertion of the metal complexes  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 1-3$ ) are provided in Figure 2. The energies calculated at the stationary points located along these pathways are summarized in Table 1. The geometrical parameters for these structures are provided in Tables S1 and S2.

These plots exhibit the same features that those previously discussed for the simple interaction  $\text{Fe}^+ + \text{NH}_3$ . Whereas the formation of the Werner-type adducts  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  occurs readily, the activation of the  $\text{NH}_3$  molecule by these metal fragments is not favorable for none of the reactions. For the reactions of  $\text{NH}_3$  with  $\text{Fe}(\text{NH}_3)^+$  and  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2^+$ , the quadruplet addition



**Figure 2.** CASSCF plot for the oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to the complexes  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 1-3$ ).

complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  is more stable than the sextuplet one. Hence, even when the energy difference between these electronic states of the ion  $\text{Fe}^+$  is relatively small (around 5.6 kcal/mol), the reactivity pattern followed by the sequential  $\text{NH}_3$ -addition reactions is mainly determined by the low multiplicity state. As shown in Figure 2, the reaction of the three-coordinated quadruplet complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$  with the  $\text{NH}_3$  molecule also evolves to an adduct  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$  lying 30.4 kcal/

mol below the energy reference. However, unlike the preceding reactions, once the addition complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$  is formed this reaction evolves to the inserted product  $\text{H-Fe}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2^+$  along a favorable pathway involving a small energy barrier (16.6 kcal/mol) (Figure 2). The product emerging from the oxidative addition of  $\text{NH}_3$  to the metallic fragment  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$  is located 35.5 kcal/mol below the ground state reference.

The effect of the  $\text{NH}_3$  ligands on the potential of the metallic ion  $\text{Fe}^+$  to activate the N-H bond is evidenced in the trend followed by the computed energy barriers shown in Table 1. For those reactions proceeding through the quadruplet electronic state of the reactants the height of the barrier decreases as the number of  $\text{NH}_3$  ligands increases. Thus, the oxidative addition of  $\text{NH}_3$  to the metal fragment is favored by interactions arising from the  $\text{Fe}^+$  ion and the bonded  $\text{NH}_3$  molecules. As can be seen from data in Table 1, the height of these barriers strongly depends on the stability of the adduct formed at the initial stage of each reaction. In fact, the oxidative addition of  $\text{NH}_3$  to the metallic fragment takes place only after the maximum coordination complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$  is formed (i.e. stable structures for the penta-coordinated complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_5^+$  were not detected for any spin-multiplicity). For the preceding  $\text{NH}_3$ -ligation reactions, the channel leading to the electrostatic adduct  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^+$  is by far the most favorable one. Based on determinations made through mass spectrometry, Milburn et al. proposed that the sequential addition of  $\text{NH}_3$  molecules to  $\text{Fe}^+$  leads to the addition product  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$ .<sup>[28]</sup> According to the picture emerging from this study, the predicted product for these reactions is the complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3(\text{H})\text{NH}_2^+$  arising from the oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to the metal fragment  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$ . Presumably, the  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^+$  and  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3(\text{H})\text{NH}_2^+$  species could not be distinguished by mass-spectrometry. Hence, the theoretical description attained for this reaction could reveal important aspects on its reactivity and product distribution that otherwise would be difficult to detect.

The predicted activation of  $\text{NH}_3$  by the complex  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3^+$  is a remarkable result emerging from this study, as for a long time it has been thought that the reactions of transition ions with  $\text{NH}_3$  could evolve only to Werner-type complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$ .<sup>[2]</sup> However, this finding is even more striking when it is considered that the scission of the strong N-H bond to yield the inserted species  $\text{H-Fe}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2^+$  takes place through a very favorable pathway by surmounting an energy barrier of only 16.6 kcal/mol.

### Reactions of the $\text{NH}_3$ molecule with the tetra-coordinated complexes $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$ and $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$

As it is shown in Figure 3, the potential energy curves for the interaction of  $\text{NH}_3$  with the complexes  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$  and  $\text{Os}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 1-3$ ) exhibit the same features that those previously discussed for their corresponding single interactions  $\text{M}^+ + \text{NH}_3$  (energies for the located stationary points on these plots are given in Table 1). For both transition ions, the addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to each of the fragments  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^+$  leads to the stable adduct  $\text{M}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ .

**Table 1.** CASSCF-CASPT2 Energies (kcal/mol) of the stationary points on the potential energy curves for the insertion of the different complex ions into the N-H bond of ammonia. The energies are relative to their corresponding ground state reference.  $\Delta E$  is the difference between the energy of the adduct arising from the electrostatic interaction of the reactants and the energy of the transition state  $TS_{12}$  separating this adduct from the inserted species.

N-H metal-insertion reactions	Electrostatic Adduct $M(NH_3)_n^+$	$TS_{12}$	Metal-inserted species $H-M(NH_3)_{n-1}-NH_2^+$	$\Delta E$
$Fe^+ + NH_3! H-Fe-NH_2^+$	55.1	12.1	12.3	67.2
$Fe(NH_3)^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)-NH_2^+$	42.1	2.9	14.9	45.0
$Fe(NH_3)_2^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)_2-NH_2^+$	29.4	4.8	14.3	34.2
$Fe(NH_3)_3^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)_3-NH_2^+$	30.4	13.8	35.5	16.6
$Ru^+ + NH_3! H-Ru-NH_2^+$	78.2	25.8	46.0	52.4
$Ru(NH_3)^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)-NH_2^+$	91.4	46.9	66.9	44.5
$Ru(NH_3)_2^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)_2-NH_2^+$	53.4	18.9	21.4	34.5
$Ru(NH_3)_3^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)_3-NH_2^+$	45.8	17.5	46.7	28.3
$Os^+ + NH_3! H-Os-NH_2^+$	66.2	4.3	39.4	61.9
$Os(NH_3)^+ + NH_3! H-Os(NH_3)-NH_2^+$	65.5	16.3	42.8	49.2
$Os(NH_3)_2^+ + NH_3! H-Os(NH_3)_2-NH_2^+$	51.9	18.1	55.8	33.8
$Os(NH_3)_3^+ + NH_3! H-Os(NH_3)_3-NH_2^+$	41.6	11.8	57.8	29.8

Likewise, for all the interactions, the energy barrier separating the adduct  $M(NH_3)_n^+$  from the inserted species  $M(NH_3)_{n-1}(H)(NH_2)^+$  is too high. Hence, unlike the  $NH_3$ -addition reactions discussed before for  $Fe^+$ ,  $NH_3$  does not add oxidatively to the ruthenium or osmium complexes to yield the inserted species  $M(NH_3)_n(H)NH_2^+$ . According to this picture, the Werner-type complex  $M(NH_3)_n^+$  arising from the sequential coordination of  $NH_3$  to  $Ru^+$  and  $Os^+$  should be the expected product for these reactions (stable structures for the complexes  $Ru(NH_3)_5^+$  and  $Os(NH_3)_5^+$  were not found for any spin-multiplicity). However, as discussed below, the tetra-coordinated compounds  $Ru(NH_3)_4^+$  and  $Os(NH_3)_4^+$  can react with an additional  $NH_3$  molecule to yield radical species.

The energies for the radical species  $Ru(NH_3)_nH^+ + NH_2$  obtained from the reactants  $Ru(NH_3)_n^+ + NH_3$  by hydrogen abstraction are provided in Table 2. As it is seen in this table, these values decrease as the number of  $NH_3$  ligands increases. The radical products  $Ru(NH_3)_3(H)^+ + NH_2$  emerging from the reaction  $Ru(NH_3)_3^+ + NH_3$  are 13.9 kcal/mol above the reactants.

**Table 2.** CASSCF-CASPT2 relative energies for the radical asymptotes arising from H-abstraction by each of the monovalent complexes. <sup>a</sup>Sextuplet and quadruplet electronic states. <sup>b</sup>Quadruplet and doublet electronic states. For each reaction, the electronic configurations of the radical asymptotes vary only in the spin of the non-metallic fragment  $NH_2$ .

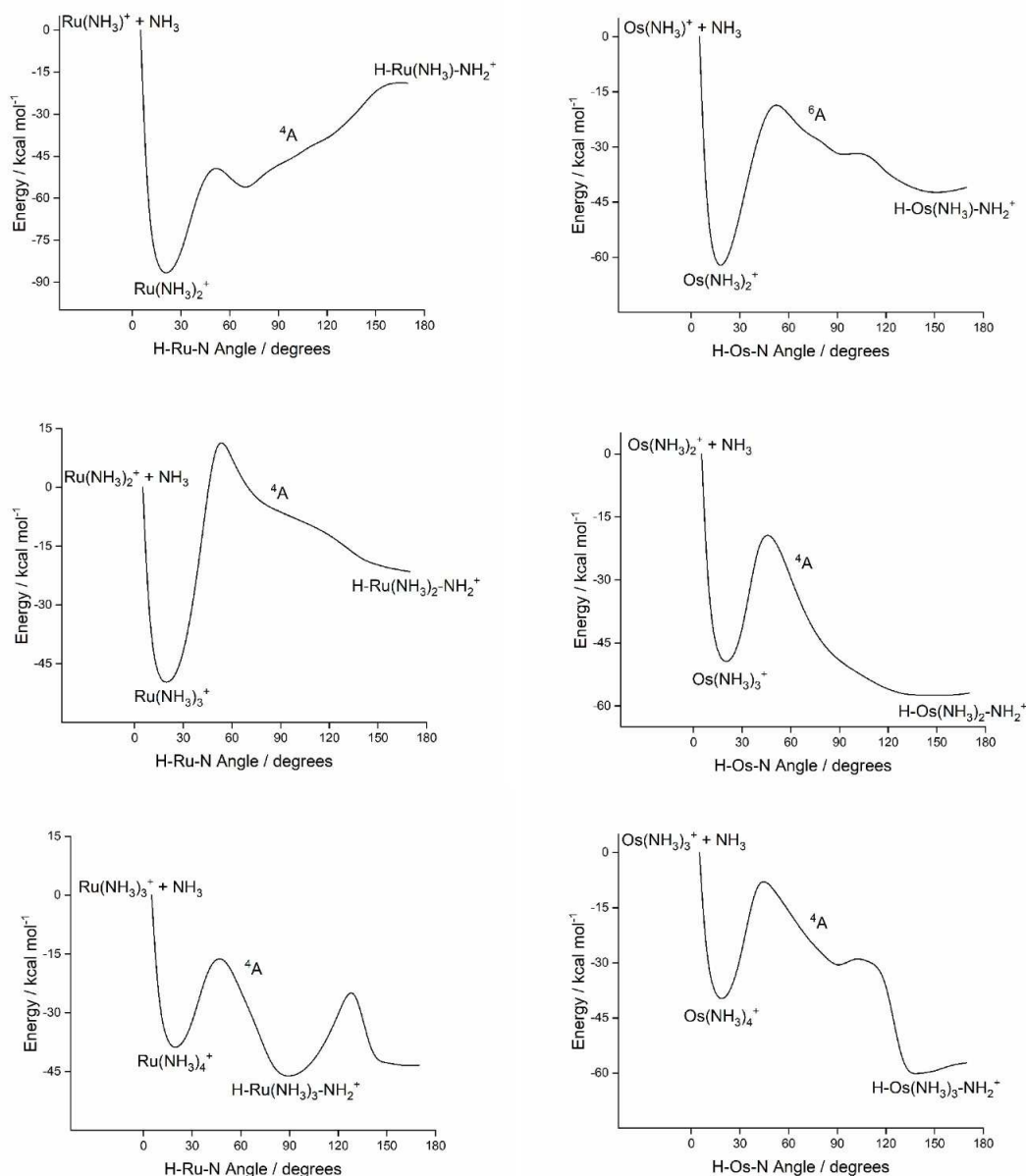
H-abstraction reactions yielding radical fragments	$\sim E$ (kcal/mol)
$Fe^+ + NH_3! FeH^+ + NH_2$	41.7, 41.6 <sup>a</sup>
$Fe(NH_3)^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)^+ + NH_2$	27.6, 27.5 <sup>a</sup>
$Fe(NH_3)_2^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)_2^+ + NH_2$	63.0, 64.4 <sup>b</sup>
$Fe(NH_3)_3^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)_3^+ + NH_2$	39.4, 39.5 <sup>b</sup>
$Fe(NH_3)_4^+ + NH_3! H-Fe(NH_3)_4^+ + NH_2$	32.9, 33.0 <sup>b</sup>
$Ru^+ + NH_3! RuH^+ + NH_2$	48.1, 50.0 <sup>b</sup>
$Ru(NH_3)^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)^+ + NH_2$	38.1, 38.6 <sup>b</sup>
$Ru(NH_3)_2^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)_2^+ + NH_2$	32.1, 32.2 <sup>b</sup>
$Ru(NH_3)_3^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)_3^+ + NH_2$	13.9, 14.4 <sup>b</sup>
$Ru(NH_3)_4^+ + NH_3! H-Ru(NH_3)_4^+ + NH_2$	15.3, 14.4 <sup>b</sup>
$Os^+ + NH_3! OsH^+ + NH_2$	30.4, 30.8 <sup>a</sup>
$Os(NH_3)^+ + NH_3! H-Os(NH_3)^+ + NH_2$	18.3, 18.4 <sup>a</sup>
$Os(NH_3)_2^+ + NH_3! H-Os(NH_3)_2^+ + NH_2$	53.8, 54.5 <sup>b</sup>
$Os(NH_3)_3^+ + NH_3! H-Os(NH_3)_3^+ + NH_2$	3.8, 3.2 <sup>b</sup>
$Os(NH_3)_4^+ + NH_3! H-Os(NH_3)_4^+ + NH_2$	5.3, 4.0 <sup>b</sup>

It is worth noting that even when the formation of these radical species seems favorable, the reaction of ammonia with  $Ru(NH_3)_3^+$  proceeds to the addition product  $Ru(NH_3)_4^+$  through a barrierless pathway (Figure 3). However, according to data provided in Table 2, the tetracoordinated complex can react with  $NH_3$  to yield the radicals  $Ru(NH_3)_4(H)^+ + NH_2$ , which lie only 15.3 kcal/mol above the reactants  $Ru(NH_3)_4^+ + NH_3$ .

Once these radical species are formed, they can recombine themselves through a second reaction to produce the inserted structure  $Ru(NH_3)_4(H)NH_2^+$ . According to the main contributions obtained for the CASSCF functions belonging to the quadruplet and doublet electronic states of the radical fragments  $Ru(NH_3)_4H^+ + NH_2$ , the electronic configuration of the metallic moiety is the same in both states (they differ only in the spin up or down of the non-metallic fragment; the small variation in the calculated energy values provided in Table 2 for these asymptotic limits arises from the limited space used to span their corresponding multiconfigurational functions). Hence, rebounding of the radical species can occur not only through the reaction pathway that preserves the quadruplet spin of the original reaction (for instance,  $Ru(NH_3)_4H^+ + NH_2^{\cdot}$ ) but also along the doublet channel emerging from the recombination of fragments with different spin  $Ru(NH_3)_4H^+ + NH_2^{\cdot}$ . As switching of the low-multiplicity channel does not involve changes in the electronic configuration of the metallic moiety, the occurrence of the doublet species for these interactions can be rationalized without invoking intersystem crossings between the potential energy surfaces belonging to the quadruplet and doublet states. For the same reason, reactions along these channels evolve independently to their corresponding products. A similar two-step reaction scheme has been used to rationalize the shift in the spin multiplicity between the reactants and the observed products for other interactions.<sup>[33–38]</sup>

In Figure 4 are shown the potential energy plots for these recombination reactions. As it is seen in Figure 5, the product  $Ru(NH_3)_3(H)NH_2^+$  evolving from the doublet pathway is more stable than that corresponding to the quadruplet one by 38.7 kcal/mol (for both multiplicity-channels a  $NH_3$  ligand is expelled out when the  $NH_2$  group is been attached to the metallic center). The doublet complex  $Ru(NH_3)_3(H)NH_2^+$  pre-



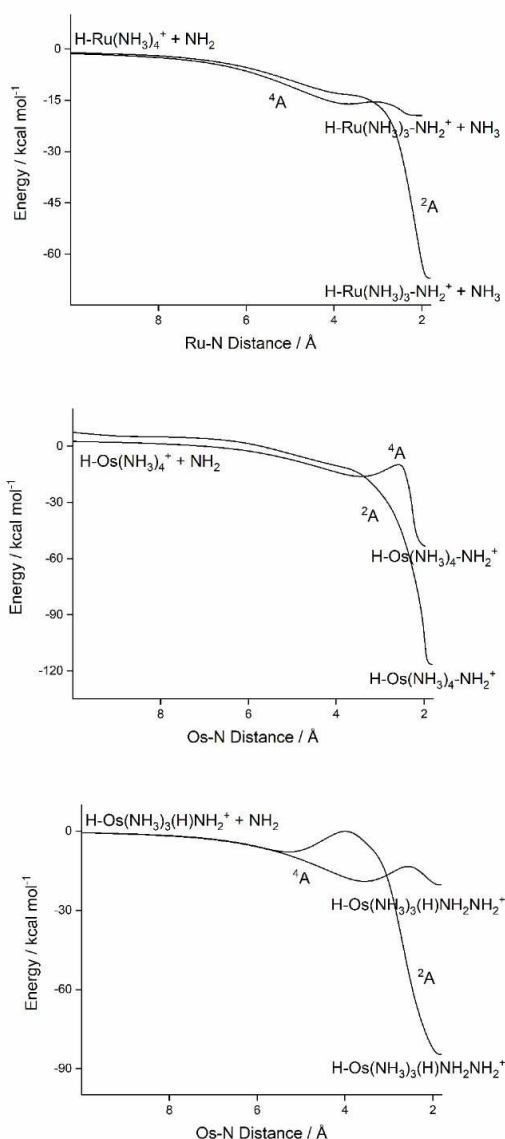


**Figure 3.** CASSCF Potential energy curves for the oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to the unsaturated complexes  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+$  and  $\text{Os}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 1-3$ ).

dicted as product has the same number of atoms than the adduct  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$  experimentally assigned as product for this interaction in reference 29. Probably, these structures could not be distinguished through mass-spectrometric determinations. Thus, the theoretical description attained for this reaction can complement the experimental investigations by providing new insights on the possible products.

The results obtained from this study also allow to explain for the irregularities observed in the kinetic patterns followed

by the sequential addition reactions  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$ , uncovering hidden aspects on the reactivity followed by these reactions. According to data provided in reference 29, an unexpected increase in the rate of addition is observed when the fourth  $\text{NH}_3$  molecule binds to the ion-complex  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_3^+$ . As discussed before, the reaction pattern followed by these sequential reaction shifts to a radical mechanism just when the adduct  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$  is formed, as this ion-complex is able to abstract a hydrogen atom from an additional  $\text{NH}_3$  molecule to



**Figure 4.** a,b) CASSCF Energy plots for the recombination of the radical species arising by H-abstraction from the reactants  $M(\text{NH}_3)_4 + \text{NH}_2$  ( $M = \text{Ru}, \text{Os}$ ). c) Energy graphs for the rebounding of the radical fragments  $\text{H-Os}(\text{NH}_3)_3(\text{H})\text{NH}_2^+ + \text{NH}_2$  produced by a second H-abstraction reaction from the reactants  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4 + \text{NH}_3$ .

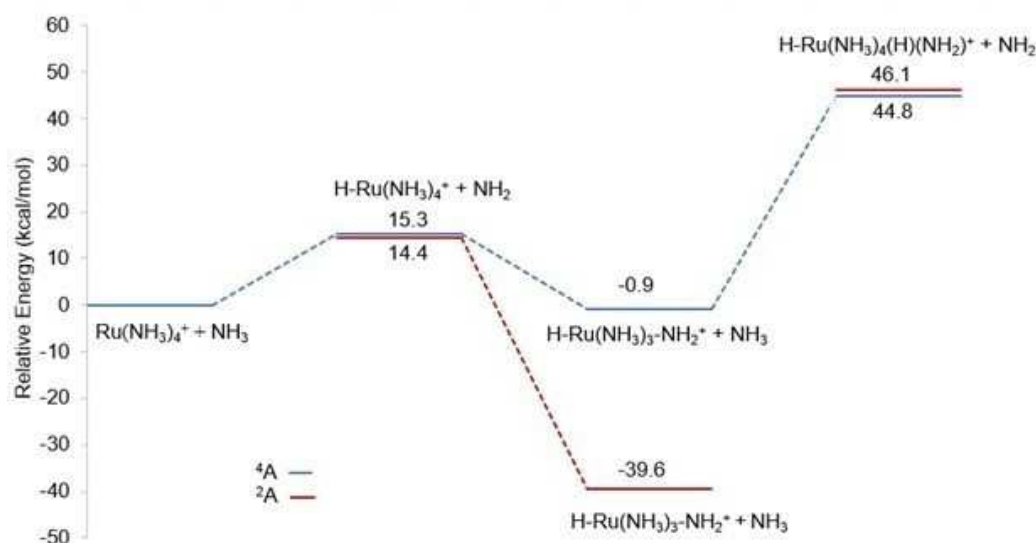
yield the radical species  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H})^+ + \text{NH}_2$ . This could explain for the unusual variation found in the kinetic rate for the addition of a fourth  $\text{NH}_3$  molecule to  $\text{Ru}^+$ . An important point that must be stressed out is that the N H activation by the metallic fragment  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$  to yield the inserted  $\text{H-Ru}(\text{NH}_3)_4\text{-NH}_2^+$  complex is a highly favorable process. Sequential reactions  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  leading to the tetra-coordinated complex  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4^+$  occur along barrierless pathways, whereas

the radical species  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{H}^+ + \text{NH}_2$  through which the inserted product  $\text{H-Ru}(\text{NH}_3)_4\text{-NH}_2^+$  can be reached lie only 15.3 kcal/mol above the reactants.

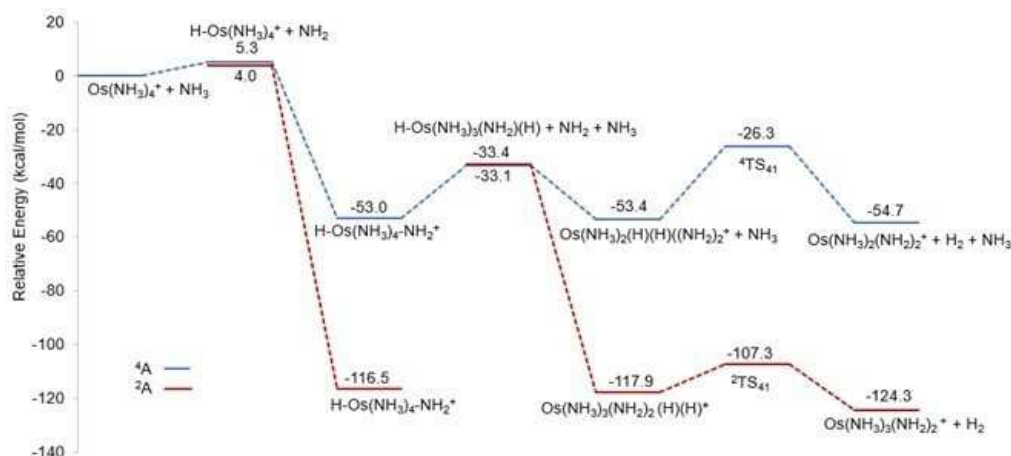
The sequential addition of  $\text{NH}_3$  molecules to  $\text{Os}^+$  follows a similar pattern to that previously discussed for the  $\text{Ru}^+$  reactions (Figure 3). Each of the reactions  $\text{Os}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  evolves to the addition complex  $\text{Os}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ , without the formation of products arising from the insertion of the metal fragments  $\text{Os}(\text{NH}_3)_n^+$  into the  $\text{NH}_3$  molecule. Once the first adduct  $\text{Os}(\text{NH}_3)^+$  is formed, the potential energy curves evolving from the sextuplet ground state and the lowest lying quadruplet excited state of the fragments  $\text{Os}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$  cross each other (Figure S2). The evaluation of the spin-orbit coupling between these electronic states at the crossing point suggests a strong interaction between them. Hence, it was assumed that the quadruplet electronic state determines the reactivity pattern followed by the subsequent  $\text{NH}_3$ -addition reactions. As for the ruthenium reactions, the sequential addition of  $\text{NH}_3$  molecules to  $\text{Os}^+$  leads to the formation of the quadruplet complex  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$  (no stable structure was located for the penta-coordinated complex  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5^+$ ).

The complex  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4^+$  can react with an additional  $\text{NH}_3$  molecule to produce the abstraction radical fragments  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})^+ + \text{NH}_2$  (according to data provided in Table 2, they lie around 5 kcal/mol above the reactants). The quadruplet and doublet asymptotes  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})^+ + \text{NH}_2$  in Table 2 vary only in the spin of the non-metallic fragment (both exhibit the same electronic configuration in the metal fragment). Hence, the radical fragments can recombine themselves through both multiplicity channels to yield inserted structures  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+$  (Figure 4). As it is shown in Figure 6, the reaction along the doublet channel evolves to the most stable product  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+$ . The calculated energy for this structure is 116.5 kcal/mol; the potential well for the structure emerging from the quadruplet pathway is located 63.5 kcal/mol above the doublet one. According to these results, the doublet complex  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+$  should appear in the product distribution for this reaction.

Even when the quadruplet pathway does not lead to the most stable structure  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+$ , it plays an important role in determining the product distribution, as the reaction along this channel does not end when this complex is yielded. As can be seen in Figure 6, the radical fragments  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})(\text{H})\text{NH}_2^+ + \text{NH}_2$  formed by abstraction of a hydrogen atom from a  $\text{NH}_3$  molecule by the quadruplet inserted structure  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+$  lie only 19.6 kcal/mol above the reactants  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3$ . Hence, the reaction along this channel can evolve to the radical species  $\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{H})(\text{H})\text{NH}_2^+ + \text{NH}_2 + \text{NH}_3$  (an ammonia molecule is separated from the metallic fragment during the H-abstraction reaction) These radical fragments can recombine themselves in a second reaction to yield high-coordination complexes. Again, as the degenerate quadruplet and doublet radical asymptotes vary only in the spin of the  $\text{NH}_2$  moiety (they have the same configuration in the metal fragment), then the recombination of the radical moieties proceeds through both multiplicity channels (Figure 3). The quadruplet channel evolves to the intermediate  $\text{Os}(\text{NH}_3)_2(\text{H})(\text{H})$



**Figure 5.** CASSCF-CASPT2 Energy profiles for the sequential reactions leading to the formation and rebounding of the radical fragments  $\text{H-Ru}(\text{NH}_3)_4^+ + \text{NH}_2$ . As the quadruplet and doublet electronic states of these radicals vary only in the spin of the non-metallic fragment, recombination of the radical species can occur through both multiplicity channels.



**Figure 6.** CASSCF-CASPT2 Energy profile for the two-reaction radical scheme leading to inserted species for the osmium reactions.

$\text{NH}_2\text{NH}_2^+$  (during recombination an additional  $\text{NH}_3$  molecule is expelled from the metallic fragment). This di-hydro complex has almost the same energy as that of the reactants  $\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{H})(\text{H})\text{NH}_2^+ + \text{NH}_2$ . However, the seven-coordinated dihydrogen structure  $\text{Os}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{NH}_2(\text{H})(\text{H})^+$  emerging from the doublet pathway is 84.5 kcal/mol under the radical asymptote  $\text{Os}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2(\text{H})(\text{H})^+ + \text{NH}_2$  (interestingly, the reaction along this channel does not expel  $\text{NH}_3$ ). As it is shown in Figure 6, both dihydro-complexes evolve to hydrogen elimination products. Whereas an energy barrier around 27.1 kcal/mol must be surmounted before the products  $\text{Os}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)_2^+ + \text{H}_2$  could be obtained through the quadruplet channel, the reaction along

the doublet pathway leads to the most stable products  $\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2)_2^+ + \text{H}_2$  through a pathway involving an energy barrier of only 10.6 kcal/mol. Besides  $\text{H}_2$ , complexes containing four or five N Os bonds have been reported by Blagojevic et al. as products for the reactions of  $\text{NH}_3$  with  $\text{Os}^+$ .<sup>[27]</sup> According to our results, those complexes could correspond to the high coordinated species  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{H})\text{NH}_2^+$  and  $\text{Os}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)_2^+$  arising from the two-sequential radical reactions discussed before. Thus, the picture emerging from this study for the sequential addition of  $\text{NH}_3$  to  $\text{Os}^+$  seems to be consistent with the observed product distribution.

Unlike osmium reactions, H<sub>2</sub> is not among the products reported for the corresponding reactions of NH<sub>3</sub> with Ru<sup>+</sup>.<sup>[29]</sup> Interestingly, the proposed radical reaction scheme allows to rationalize the different product distributions determined for both sets of reactions. As discussed before, reaction of the complex Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)NH<sub>2</sub><sup>+</sup> with an additional NH<sub>3</sub> molecule evolves readily to H<sub>2</sub> elimination products through the formation and rebounding of the radical fragments Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)(H)NH<sub>2</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> yielded by a second H-abstraction (which are located only 19.6 kcal/mol above the reactants). According to the energy profile in Figure 5 for the ruthenium reaction, the radical species Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)(H)NH<sub>2</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> produced by a second H-abstraction lie around 45.7 kcal/mol above the reactants. The high value for this energy rules out the possibility that those radicals can be yielded from the reactants Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)NH<sub>2</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>. Hence, the sequential addition of NH<sub>3</sub> molecules to the ruthenium ion ends without H<sub>2</sub>-elimination when the inserted complex Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)NH<sub>2</sub><sup>+</sup> is reached.

The description attained for the investigated reactions by explicitly modelling the NH<sub>3</sub> molecules bonded to the metal-ion is consistent with most of the available experimental data determined for these reactions and it may contribute to gain a better understanding of the factors determining their reactivity patterns. In accord with the results emerging from this study, the lack of metal-ligand interactions in the reaction model could lead to incomplete descriptions. As mentioned before, most of the single reactions M<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> should stop when the adduct M(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> is yielded.

Importantly, low-energy pathways were found for the activation of NH<sub>3</sub> by the highest NH<sub>3</sub>-coordination complexes of the investigated transition ions. This could be striking given the considerable strength of the N-H bond in ammonia and the fact that known Werner type complexes are usually unreactive in this kind of activation reactions.<sup>[2]</sup> The picture drawn for the investigated reactions could give some insight into the mechanisms followed by other reactions. For instance, it has been proposed that the ammonia-bound terpyridine bis(phosphine) molybdenum(I) complex yields H<sub>2</sub> elimination products through an homolytic mechanism.<sup>[4]</sup> It is important to point out that the reactivity patterns found for the investigated reactions exhibit some of the features that could be expected to occur in other catalytic systems, both chemical and enzymatic. In this sense, the results emerging from this study could inspire future contributions in these areas, in which activation of small molecules by chemical entities or enzymes may follow similar reactivity patterns.

## Conclusions

The sequential ligation of NH<sub>3</sub> molecules to the metal ions Fe<sup>+</sup>, Ru<sup>+</sup> and Os<sup>+</sup> were investigated through CASSCF-CASPT2 calculations. For the three metallic ions, the reactions M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> (n = 1–3) yield the addition product M(NH<sub>3</sub>)<sub>n+1</sub><sup>+</sup>. However, reactions of the tetracoordinated complexes of the three ions led to the formation of metal-inserted species. For iron, reaction takes place through the oxidative addition of NH<sub>3</sub> to the complex Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>. For ruthenium and osmium, the

insertion complexes arise from the formation and recombination of the radical fragments M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> yielded by hydrogen abstraction. For osmium, a favorable reaction leading to a second H-abstraction to the metal fragment evolves to H<sub>2</sub> elimination products. The results obtained from this study are consistent with the product distributions determined for these reactions by mass spectrometry. The descriptions attained for these reactions also allow to explain for the subtle variations observed in their kinetic patterns.

Reactions of NH<sub>3</sub> with these highest-coordination complexes occur along highly favorable pathways. According to the results presented herein, metal-ligand interactions strongly determine the reactivity patterns followed by these interactions. Hopefully, they could inspire future studies on the activation of small molecules by transition metal complexes and bioinorganic enzymatic models.

## Supporting Information Summary

Computational details; CASSCF Energy plots for the lowest-lying electronic states arising from the linear approach of the reactants M<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>; Crossing points among electronic states of different spin multiplicity; Geometrical parameters for the complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> calculated at CASSCF level of theory; Geometrical parameters for the structures corresponding to the stationary points appearing in Figures 2–6; Cartesian coordinates, energies and imaginary frequencies for the structures appearing in Figures 1–6.

## Acknowledgements

This research was supported by the Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-PAPIIT IN-223220). We would like to thank DGCTIC-UNAM for the supercomputing facilities (LAN-CAD-UNAM-DGTIC-066). A. Avilés gratefully acknowledges CONACYT for his graduate scholarship (595662/736371).

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** Ab-initio calculations · N ligands · radicals · transition metals · Mass spectrometry

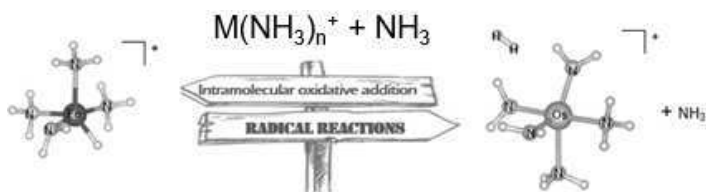
- [1] J. Hoover, *Science* **2016**, *354*, 707–708.
- [2] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
- [3] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Vegge, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2304–2310.
- [4] M. J. Bezdek, S. Guo, P. J. Chirik, *Science* **2016**, *354*, 730–733.
- [5] H. Fang, Z. Ling, K. Lang, P. J. Brothers, D. De Bruin, X. Fu, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 916–921.
- [6] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [7] K. T. Tarantino, D. C. Miller, T. A. Callon, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6440–6443.
- [8] D. A. Spiegel, K. B. Wiberg, L. N. Schacherer, M. R. Medeiros, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12513–12515.
- [9] J. M. Querva, A. G. Campaña, J. Justicia, A. Rbsales, J. L. Oller-López, R. Robles, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, J. E. Oltra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5522–5526; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5648–5652.

- [10] M. Paradas, A. G. Campaña, T. Jiménez, R. Robles, J. E. Oltra, E. Buñuel, J. Justicia, D. J. Cárdenas, J. M. Cuerva, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12748–12756.
- [11] I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3498–3501.
- [12] D. E. Ciemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8280–8281.
- [13] D. E. Ciemmer, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 208–217.
- [14] D. E. Ciemmer, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3008–3015.
- [15] D. E. Ciemmer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3084–3090.
- [16] T. Kaya, M. Kobajashi, H. Shinohara, H. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 431–435.
- [17] R. Liyanage, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *241*, 243–260.
- [18] N. Russo, E. Scilia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2588–2596.
- [19] E. Scilia, N. Russo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1471–1480.
- [20] M. del C. Michelini, E. Scilia, N. Russo, M. E. Alikhani, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4862–4868.
- [21] M. del C. Michelini, N. Russo, E. Scilia, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4944–4952.
- [22] S. Chiodo, O. Kondakova, M. del C. Michelini, N. Russo, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1069–1081.
- [23] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 40–49.
- [24] A. Quemet, P. Vitorge, A. Omas, S. Liu, J.-Y. Salpin, C. Marsden, J. Tortajada, L. Gagliardi, R. Spezia, M.-P. Gaigeot, R. Brennetot, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *334*, 27–37.
- [25] V. Blagojevic, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.* **2017**, *413*, 81–84.
- [26] V. Blagojevic, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.* **2017**, *418*, 193–197.
- [27] V. Blagojevic, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.* **2019**, *435*, 181–187.
- [28] R. K. Milburn, V. I. Baranov, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9803–9810.
- [29] S. I. Gorelsky, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9410–9414.
- [30] P. J. Marinelli, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4101–4103.
- [31] D. Walter, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3176–3187.
- [32] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, H. Partridge, M. J. Sodupe, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10677–10681.
- [33] A. Avilés, A. E. Torres, P. B. Balbuena, F. Colmenares, *J. Mol. Model.* **2018**, *24*:12.
- [34] A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro, F. Colmenares, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 883–890.
- [35] A. E. Torres, O. Méndez, F. Colmenares, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11607–11613.
- [36] G. Castro, R. Pablo-Pedro, F. Colmenares, *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2405–2410.
- [37] G. Castro, F. Colmenares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 25115–25121.
- [38] I. Flores, A. E. Torres, F. Colmenares, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3216–3222.
- [39] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team (2020). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.8), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2020, November 5]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.

Submitted: October 1, 2020

Accepted: December 14, 2020

## FULL PAPERS



The reactions of ammonia with the ammine complexes  $Fe(NH_3)_3^+$ ,  $Ru(NH_3)_4^+$  and  $Os(NH_3)_4^+$  evolve to metal-inserted species along

favorable energetic channels. The metal-ligand interactions determine the energy profiles and the reactivity patterns followed by these reactions.

A. Avilés, Dr. A. E. Torres, Dr. F. Colmenares\*

1 – 11

**Low-Energy Pathways Found for the  $NH_3$  Activation and  $H_2$  Elimination by the Werner-Type Complexes  $M(NH_3)_4^+$  ( $M = Fe, Ru$  and  $Os$ ).**



# F

Artículo “Exploring the potential of  
the ammine complexes  $M(\text{NH}_3)_n^+$   
( $M = \text{Zr}, \text{Re}$ ) to activate  $\text{NH}_3$ ”



# Exploring the potential of the ammine complexes $M(\text{NH}_3)_n^+$ ( $M = \text{Zr}, \text{Re}$ ) to activate $\text{NH}_3$ †

Alejandro Aviles\* and Fernando Colmenares \*

Cite this: DOI: 10.1039/d1nj05386h

Received 11th November 2021,  
Accepted 4th February 2022

DOI: 10.1039/d1nj05386h

rsc.li/njc

The sequential addition of  $\text{NH}_3$  molecules to  $\text{Zr}^+$  and  $\text{Re}^+$  was investigated through CASSCF–CASPT2 calculations with the aim to analyze the effect of the metal–ligand interactions on the potential of the complexes  $M(\text{NH}_3)_n^+$  to activate  $\text{NH}_3$ . For zirconium, each of the reactions  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 0–6$ ) leads to the addition product  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_{n+1}^+$  through an energy-barrierless pathway. Once the highest coordination complex  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  is formed, it can react with an additional  $\text{NH}_3$  molecule to yield the radical species  $\text{H–Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_2$ . Rebounding of the radical fragments yields the metal-inserted species  $\text{H–Zr}(\text{NH}_3)_7\text{–NH}_2^+$ , from which the reaction can proceed towards the  $\text{H}_2$ -elimination products  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  and  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$ . The sequential addition of ammonia molecules to  $\text{Re}^+$  stops when the low-coordination complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  is yielded. For this reaction, the channel connecting the reactants  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$  with the metal-inserted species  $\text{H–Re}(\text{NH}_3)_2\text{–NH}_2^+$  through the formation and recombination of the radical fragments  $\text{H–Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_2$  is not energetically viable. The results emerging from this study for the investigated reactions suggest that metal–ligand interactions can play an important role in determining the potential of the metallic center to activate ammonia by inducing the homolytic cleavage of the N–H bond.

## 1. Introduction

Ammonia is used in many pharmaceutical and industrial processes. However, in most of them, it is not employed as a primary substrate, due mainly to the high energy required to break the N–H bond (around  $107 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>1,2</sup> Activation of this bond under soft or mild conditions can lead to important applications. For instance, ammonia does not generate greenhouse gases and it can be stored more easily than hydrogen; thus, it could be a good candidate to be used for fuel cells. In fact, different global organizations have presented ammonia as a zero-carbon molecule that can provide the required energy-storage medium for renewable sources.<sup>3</sup> Likewise, its use as a primary substrate can avoid the formation of by-products in different chemical processes (for instance, in the synthesis of amine-containing organic compounds used in materials and pharmaceutical applications).<sup>2,4</sup>

Reactions involving the catalytic activation of  $\text{NH}_3$  by transition metal complexes are scarce.<sup>1,5–11</sup> In fact, due to the s-donating ability of this molecule, reactions of  $\text{NH}_3$  with transition atoms or ions usually yield unreactive Werner-type complexes  $M(\text{NH}_3)_n^{+q}$ .

However, Bezdek et al. found that the monocationic ammonia-bound terpyridine bis(phosphine) molybdenum(i) complex leads to facile  $\text{NH}_3$  breaking under gentle heating, generating  $\text{H}_2$ .<sup>12</sup> These authors proposed that this reaction takes place via the homolytic cleavage of the N–H bond. The experimental value determined for the N–H bond dissociation free energy (BDFE) in this complex ( $45.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) is significantly lower than the corresponding value for the gas phase  $\text{NH}_3$  molecule ( $107 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). This is an unexpected result, as, for most of the ammine complexes, only slight differences are observed in their BDFE regarding the gas-phase value. According to these authors, an electron-rich coordination environment and its redox properties favor the cleavage of the N–H bond. They termed this effect as a “non-classical” coordination. This kind of coordination-induced bond weakening has also been observed in a few other reactions involving the breaking of the N–H and OH bonds of  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively.<sup>13–20</sup> In all the cases, metal–ligand interactions seem to play an important role by providing an electron-rich environment to the metal center. However, the analysis of this effect separately from other factors is not viable for most of these reactions.

Blagojevic et al. investigated the interactions of  $\text{NH}_3$  with the monocationic ions belonging to the elements of the three transition series by mass-spectrometry.<sup>21</sup> Among other interesting results, these authors found that the middle and final transition ions of the first and second series react with  $\text{NH}_3$  to yield addition products  $M(\text{NH}_3)_n^+$ , whereas reactions of  $\text{NH}_3$

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX 04510, Mexico.  
E-mail: alexstroker@hotmail.com, colmen@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1nj05386h



with ions of the early elements and those ions belonging to the third series (except rhenium) yield H<sub>2</sub> elimination products. These results are striking when one considers the relatively high energy required to break the N–H bond of ammonia. In fact, they can be more impressive if one takes into account the soft conditions of temperature and pressure under which the spectrometric determinations were done (298 K and 0.75 Torr).<sup>21</sup> Thus, the computational modelling of these reactions yielding H<sub>2</sub> elimination products can be helpful to gain some insight into the factors that determine the potential of the metal ions toward the N–H bond activation (interestingly, these reactions resemble the monovalent charge and the N-rich environment surrounding the molybdenum atom in the complex mentioned in the previous paragraph). Several authors have studied theoretically the interactions of NH<sub>3</sub> with naked transition ions as reaction models to mimic gas phase conditions and gain some insight into the electronic factors governing these reactions when they take place under low-pressure conditions (as is the case of the interactions investigated in ref. 21).<sup>22–26</sup> Regardless of the metallic ion, the results of these studies show the existence of considerable energy barriers for the activation of ammonia to yield the inserted species H–M–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. This rules out the possibility that these single interactions yield H<sub>2</sub>-elimination products through the oxidative addition of the NH<sub>3</sub> molecule to the metallic ion. Recently, we studied the interactions of NH<sub>3</sub> with the metal–ammine complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (Fe<sup>+</sup>, Ru<sup>+</sup> and Os<sup>+</sup>; n = 1–4).<sup>27</sup> According to the results obtained from that study, metal–ligand interactions play a crucial role in determining the potential of the metal center toward the N–H bond activation. In fact, for each of the investigated metallic ions, energetically viable channels for NH<sub>3</sub> activation were found only for the reaction of this molecule with the highest coordination complex M(NH<sub>3</sub>)<sub>n(max)</sub><sup>+</sup>.<sup>27</sup> While the results obtained from that study allowed us to analyze comparatively the factors that determine the different product distributions observed for the reactions of ammonia with the group-8 transition ions, other intriguing aspects emerging from the experimental studies reported in ref. 21 remain still unexplored. For instance, the interaction of NH<sub>3</sub> with Re<sup>+</sup> does not yield H<sub>2</sub> elimination products. This is remarkable since the reactions of NH<sub>3</sub> with all the remaining third-row transition ions yield H<sub>2</sub>. For the rhenium ion, only the adduct Re(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> is observed (poor data resolution prevents detecting higher coordination adducts).<sup>21</sup> In contrast to Re<sup>+</sup>, the remaining third-row ions interact attractively with five or six NH<sub>3</sub> molecules. In fact, reactions of NH<sub>3</sub> with the early transition ions of the three series (that yield H<sub>2</sub> elimination products too) also involve the formation of high-coordination complexes (up to six NH<sub>3</sub> ligands). This suggests that the coordination environment could play an important role in determining the reaction patterns exhibited by these reactions. In order to address this issue, in this contribution, we have investigated theoretically the interactions of ammonia with Zr<sup>+</sup> and Re<sup>+</sup> (with the aim of resembling those reactions investigated in ref. 21, we restricted our study to monovalent ions). As mentioned above, the reaction of Re<sup>+</sup> with NH<sub>3</sub> yields only

the mono-coordinated complex Re(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. On the other hand, the corresponding reaction with Zr<sup>+</sup> yields the complex Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>+</sup>, showing the highest coordination observed for these reactions.<sup>21</sup> As discussed later, the energy profiles calculated for these interactions allow inferring the key features of the role played by the ligands in their reactivity patterns and product distributions. Besides yielding high-coordinated species, the interaction of Zr<sup>+</sup> with NH<sub>3</sub> exhibits intriguing aspects that must be addressed in order to obtain a consistent description for its reactivity patterns. Particularly, Blagojevic et al. have proposed that the reaction leading to the H<sub>2</sub> elimination products Zr(NH)<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> observed by mass spectrometry for this reaction follows a bimolecular mechanism involving an intersystem crossing between the potential energy curves belonging to the lowest-lying quadruplet and doublet electronic states emerging from the reactants Zr<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>.<sup>21</sup> However, as discussed later, this assumption is not supported by the calculated value for the spin–orbit coupling constant between these electronic states. For this reason, we have explored the possibility that the H<sub>2</sub> elimination products observed for this interaction could be linked to the reactants through a two-step radical reaction scheme involving the formation and recombination of the species arising from the homolytic cleavage of the N–H bond. As discussed previously for other reactions, this scheme can allow us to explain the shift in the spin multiplicity between the reactants and products without invoking intersystem crossings between electronic states of different spin multiplicities.<sup>28–32</sup> To the best of our knowledge, this reaction scheme has not been used before to explore the reactivity patterns followed by the investigated interactions.

## 2. Computational details

Reactions leading to the H<sub>2</sub>-elimination products Zr–NH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> via the oxidative addition of the NH<sub>3</sub> molecule to the naked ion were investigated through CASSCF (complete active space self-consistent field) calculations, followed by energy evaluation at the CASSCF–CASPT2 (complete active space second order perturbation theory) level of theory. A similar approach was used to explore the insertion of Re<sup>+</sup> into the N–H bond of NH<sub>3</sub>.

Potential energy curves for the approach of the fragments Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> (n = 0–6) and Re(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> (n = 0–2) along the channels emerging from the lowest-lying electronic states of the reactants were calculated through CASSCF partial geometry optimization at fixed M–N distances, without any additional restrictions. The energy of each of the calculated structures along these curves was evaluated through single-point CASSCF–CASPT2 calculations.

With the aim to explore the possibility that the activation of NH<sub>3</sub> by the highest coordination complex Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub><sup>+</sup> could follow a homolytic mechanism involving the radical species Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> obtained by hydrogen abstraction, the pathways joining the reactants Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> with the observed H<sub>2</sub>-elimination products through the formation and recombination of these radical fragments were investigated.

For the reaction of  $\text{NH}_3$  with rhenium, the relative energy of the radical fragments  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2\text{H}^\bullet + \text{NH}_2$  resulting from the reaction of  $\text{NH}_3$  with the highest coordinated complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  was also evaluated. These energy profiles were obtained following a similar methodological approach to that described in the preceding paragraphs.

The structures for the potential wells and energy barriers located along all the energy profiles investigated were fully optimized and characterized as energy minima or transition states through frequency analysis calculations.

The representative atoms were described using the DEF2-TZVP Gaussian basis sets optimized by F. Weigend and R. Ahlrichs.<sup>33–35</sup> For Zr and Re, the basis sets proposed by the same authors in conjunction with the Stuttgart pseudopotentials were used, which describe 28 and 60 inner electrons, respectively.<sup>36</sup> For the interactions  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$ , the CASSCF calculations were performed using an active space (9, 9). The interaction of  $\text{NH}_3$  with  $\text{Re}^+$  was modeled through a (10, 10) active space. In both cases, the active space was large enough to include the molecular orbitals involving the most significant interactions among the d- and s-type metal-functions and the s and p basis functions of nitrogen. For the evaluation of the energy of the radical fragments obtained by homolytic cleavage of the NH bond of  $\text{NH}_3$  (see above), the single occupied molecular orbital of the  $\text{NH}_2$  fragment was included in the active space. The same active space was used in all the cases for the evaluation of energy at the CASPT2 level of theory. This allowed us to retrieve the main contributions to the energy arising from the dynamic correlation. For CASPT2 calculations, an imaginary level shift of 0.2 a.u. and a default IPEA shift of 0.25 a.u. were used.

The spin-orbit couplings at the crossing points of the potential energy curves shown in Fig. S1 (ESI†) were evaluated using the Breit–Pauli operator as implemented in MOLCAS 8.4.<sup>37</sup> In each case, the CIISCMNG program (provided in MOLCAS 8.4) was used to locate the minimum energy crossing point (MECP) between the curves.

All calculations were done using the MOLCAS 8.4 program package.<sup>37</sup>

### 3. Results and discussion

#### 3.1 $\text{Zr}^+ + \text{NH}_3$ reaction

The energy profiles for the reaction of  $\text{NH}_3$  with a naked  $\text{Zr}^+$  ion through the channels emerging from the quadruplet ground state and the first excited doublet state of the reactants are shown in Fig. 1.

The reaction along each channel first yields a stable structure corresponding to the adduct  $\text{Zr}(\text{NH}_3)^+$ , resulting from the electrostatic attraction between the reactants. The quadruplet and doublet adducts were located at relatively deep energy values (72.1 and 60.8 kcal mol<sup>-1</sup> below the ground state reference, respectively). Once the quadruplet adduct is yielded, a considerable energy barrier (around 63.1 kcal mol<sup>-1</sup>) must be surmounted to attain the intermediate arising from the

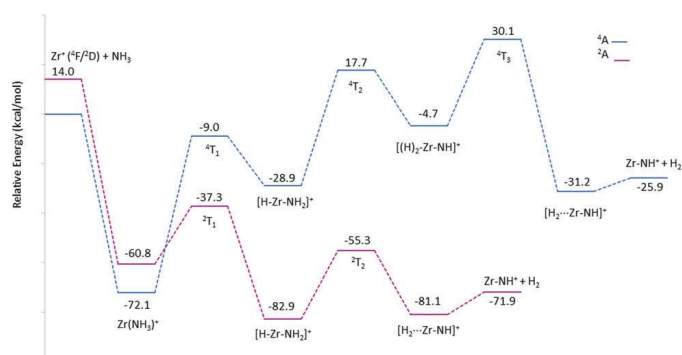


Fig. 1 CASSCF–CASPT2 energy profiles for the reaction  $\text{Zr}^+ + \text{NH}_3$  along the channels resulting from the lowest-lying electronic states of the reactants.

oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to the metallic ion. The relative energy for the metal-inserted species  $\text{H-Zr-NH}_2^+$  is 28.9 kcal mol<sup>-1</sup> under the reactants (the geometrical parameters for the structures presented herein are provided in Tables S1 and S2 of the ESI†). The steps joining the metal-inserted structure with the  $\text{H}_2$  elimination products  $\text{Zr}(\text{NH})^+ + \text{H}_2$ , mainly the a-migration of an additional hydrogen atom to  $\text{Zr}^+$  and the  $\text{H}_2$  elimination, take place along pathways involving high energy barriers too (46.6 and 34.8 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively). According to this picture, the channel emerging from the ground state of the reactants seems to be unfavorable for obtaining the  $\text{H}_2$  elimination products experimentally observed for this reaction.<sup>21</sup> Likewise, as the energy values for the final steps (H-migration and  $\text{H}_2$ -elimination) both lie above the ground state reference (Fig. 1), this picture does not support a bimolecular mechanism for this reaction either. Oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to  $\text{Zr}^+$  through the doublet excited state emerging from the reactants takes place along a more favorable pathway. For this channel, the height of the energy barrier that separates the adduct from the metal-inserted intermediate  $\text{H-Zr-NH}_2^+$  is only 23.5 kcal mol<sup>-1</sup>. This structure was located 82.9 kcal mol<sup>-1</sup> below the ground state reference. Once this species is yielded, the reaction along the low-multiplicity channel can proceed to the intermediate arising from the a-migration of an additional hydrogen atom to  $\text{Zr}^+$  (surmounting an energy barrier around 27.6 kcal mol<sup>-1</sup>) from which the hydrogen-elimination products are obtained. It is important to note that, even when the  $\text{H}_2$ -elimination products are readily obtained through the doublet pathway, the possibility that an intersystem crossing shifts the reaction from the unfavorable quadruplet electronic state emerging from the ground state of the reactants to the low-multiplicity channel should be ruled out, as the calculated value for the spin-orbit constant at the crossing point between these electronic states (occurring at the early steps of the reaction) is only 41.8 cm<sup>-1</sup> (Fig. S1, ESI†). According to these results, the elimination products  $\text{Zr}(\text{NH})^+ + \text{H}_2$  observed by mass spectrometry for this reaction could be obtained only through the channel which evolves from the excited doublet state of the reactants. This electronic state is located 10.8 kcal mol<sup>-1</sup> above the ground

state reference.<sup>38</sup> This suggests that an amount of the metallic ion could be in this excited state under the experimental conditions in which the spectrometric determination was performed.<sup>21</sup>

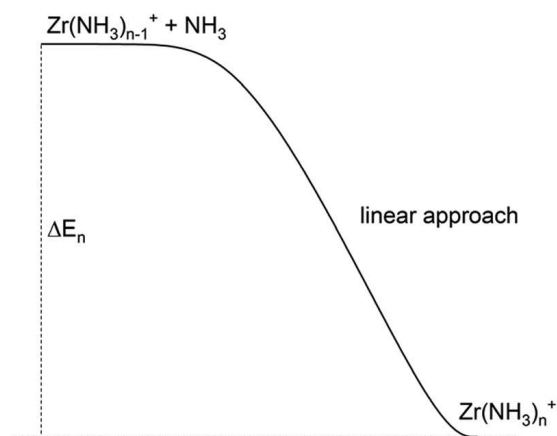
### 3.2 $Zr(NH_3)_n^+ + NH_3$ reactions

Each of the sequential addition reactions  $Zr(NH_3)_n^+ + NH_3$  ( $n = 1-6$ ) yields the adduct  $Zr(NH_3)_{n+1}^+$  through a free-energy barrier pathway (Scheme 1).

The values of the relative energies between the reactants and products for these reactions are provided in Table 1.

As mentioned before, the interaction of  $NH_3$  with a naked  $Zr^+$  ion through the channel emerging from the ground state of the reactants leads to a deep potential well corresponding to the adduct  $Zr(NH_3)^+$ . The addition of a second  $NH_3$  molecule to the metallic center yields the linear complex  $Zr(NH_3)_2^+$  (lying 74.9 kcal mol<sup>-1</sup> below the reactants  $Zr(NH_3)^+ + NH_3$ ). The sequential addition of more  $NH_3$  molecules to the metallic center follows a similar pattern and continues until the complex  $Zr(NH_3)_7^+$  is obtained. As shown in Fig. 2, once this complex is yielded, it reacts readily with an  $NH_3$  molecule to produce the radical species  $H-Zr(NH_3)_7^+ + NH_2$  (the reactants and radical fragments are practically degenerate). As shown in this figure, the radicals can recombine themselves in a second reaction to produce metal-inserted species. It is important to point out that the radical asymptotes  $H-Zr(NH_3)_7^+ + NH_2$  appearing in the energy profile shown in Fig. 2 correspond to the degenerate lowest-lying quadruplet and doublet electronic states that vary only in the spin (up or down) of the unpaired electron on the  $NH_2$  fragment (Table 2).

Thus, even when the radical fragments are obtained from the quadruplet ground state of the reactants  $Zr(NH_3)_7^+ + NH_3$ , their recombination can take place along both the quadruplet and doublet channels. This is because it is equally probable that the three unpaired electrons in the electronic configuration of the quadruplet state of the radical species have spin up or spin down. In accord with the energy profile in this figure, rebounding of the radical fragments along the quadruplet channel yields the intermediate  $[H-Zr(NH_3)_7]^+ \cdot NH_2$ . In this



Scheme 1 Shape of the potential energy curves for the sequential addition of  $NH_3$  molecules to the metallic ion.

Table 1 CASSCF–CASPT2 energies and geometries for the complexes  $Zr(NH_3)_n^+$

$Zr(NH_3)_n^+ + NH_3 - Zr(NH_3)_{n+1}^+$		
n	$DE_n^a$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Geometry
1	72.1	Linear
2	74.9	Linear
3	57.6	Distorted trigonal planar
4	56.5	Square planar
5	47.1	Square pyramidal
6	53.2	Octahedral
7	44.5	Capped octahedral

<sup>a</sup> See Scheme 1.

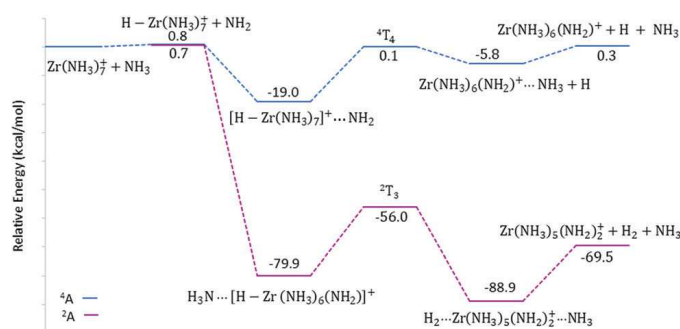


Fig. 2 CASSCF–CASPT2 energy profiles for the sequential reactions leading to the formation and rebounding of the radical fragments  $H-Zr(NH_3)_7^+ + NH_2$ .

Table 2 CASSCF main contributions for the quadruplet and doublet electronic states of the radical fragments  $H-Zr(NH_3)_7^+ + NH_2$

	CASSCF coefficient	Outermost valence configuration <sup>a</sup>			
<sup>4</sup> A	0.97	nk	m	m	m
<sup>2</sup> A	0.81	nk	m	k	m
		$d_{z^2} + s_H$	$s_{Zr} + s_{S_N}$	$p_N(NH_2)$	$d_{xy} + d_{z^2}$

<sup>a</sup> For simplicity, contributions to the molecular orbitals are shown only schematically. The doubly occupied orbital contains the interaction between the metal atom and abstracted hydrogen. The first singly occupied orbital arises from the s-type interactions between Zr and the surrounding nitrogen atoms. The orbitals in the last two columns exhibit almost pure p and d characters, respectively.

structure, the  $NH_2$  radical interacts via hydrogen bridges with two  $NH_3$  ligands. Then,  $NH_2$  joins to the metal atom to yield the complex  $Zr(NH_3)_6(NH_2)^+$  through a pathway involving an energy barrier around 19.1 kcal mol<sup>-1</sup>. In the last step, a hydrogen atom and an ammonia molecule are expelled. Hydrogen atoms evolving from this channel can recombine themselves to yield  $H_2$ . Although the quadruplet pathway is energetically viable, the energy values for the reactants and products are practically the same. In contrast, the pathway emerging from the doublet electronic state of the radical species is highly favorable. Rebounding of the radical fragments through the low-multiplicity channel first yields the intermediate  $[H-Zr(NH_3)_6(NH_2)]^+$  (Fig. 2). Interestingly, this complex is formed as a result of hydrogen transfer from

the  $\text{NH}_3$  ligand to the attacking  $\text{NH}_2$  radical. The ammonia molecule yielded in this way remains joined to the complex via hydrogen-bridge interactions. The intermediate  $[\text{H}-\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)]^+$  is obtained without any energy barrier. It lies  $79.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the reactants  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+ + \text{NH}_3$ . Once the metal-inserted intermediate is yielded, the migration of a hydrogen atom from an ammonia ligand to the metallic center favors the formation of  $\text{H}_2$ . The height of the energy barrier for this step is around  $23.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . The final  $\text{H}_2$  elimination products are located  $69.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the reactants. It is important to stress that the homolytic cleavage of the N–H bond of  $\text{NH}_3$  by the complex  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  takes place readily. Likewise, the formation of  $\text{H}_2$  elimination products occurs along a highly favorable energy pathway. Thus, the reaction along the low-multiplicity channel seems to exhibit some of the features reported in ref. 12 for the activation of  $\text{NH}_3$  by the monocationic ammonia-bound terpyridine bis(phosphine) molybdenum(i) complex, as it also evolves readily to  $\text{H}_2$  elimination products via the homolytic cleavage of the N–H bond of ammonia. According to the results obtained from this study, low-energy pathways for the activation of the  $\text{NH}_3$  molecule appear only after the highest coordination complex  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  is yielded; this highlights the important role played by the metal–ligand interactions in this kind of reactions.<sup>21</sup> The electron-rich environment provided for the ligands seems to induce the homolytic cleavage of the N–H bond of an additional  $\text{NH}_3$  molecule.

### 3.3 $\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$ reactions

The potential energy curve for the oxidative addition of  $\text{NH}_3$  to  $\text{Re}^+$  through the channel that emerges from the septuplet ground state of the reactants is shown in Fig. 3 (the lowest-lying quintuplet excited state of the reactants was not investigated because it lies around  $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the ground state reference). This plot exhibits a deep potential well (around  $58.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) that corresponds to the adduct  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$ . This adduct is separated from the metal-inserted complex  $\text{H}-\text{Re}-\text{NH}_2^+$  by a considerable energy barrier ( $69.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Hence, the single metal ion is unable to activate the  $\text{NH}_3$  molecule and the reaction should stop when the adduct  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+$  is yielded. In Table 3 are presented the values of the

Table 3 Relative energies and geometries for the complexes  $\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+$

$\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$	$\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+$	
n	$\text{DE}_n (\text{kcal mol}^{-1})$	Geometry
1	58.4 <sup>a</sup> , 94.4 <sup>b</sup>	Linear
2	56.6 <sup>a</sup> , 82.8 <sup>b</sup>	Linear

<sup>a</sup> Septuplet electronic states. <sup>b</sup> Quintuplet electronic states.

relative energies of the products  $\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+$  obtained from the successive addition reactions  $\text{Re}(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  ( $n = 1-2$ ) through the channels that emerge from the ground septuplet and the first low-lying quintuplet electronic states of the reactants.

For both multiplicity channels, the highest coordination is attained when the complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  is yielded (even when potential wells were detected for the interactions of the complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  with additional  $\text{NH}_3$  molecules, these energy minima do not correspond to higher coordination complexes but to structures arising from electrostatic attractions between the fragments). According to the data in Table 3, the most stable product corresponds to the quintuplet electronic state of the complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  (as shown in Fig. S1 of the ESI,† the septuplet and quintuplet potential energy curves emerging from the lowest-lying electronic states of the reactants  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$  cross each other).

The potential well for this complex is located  $82.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the reactants  $\text{Re}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$ . Unlike the highest coordination complex  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  discussed in the preceding section, the complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  does not react with an additional  $\text{NH}_3$  molecule to yield the radical species. As shown in Table 4, the radical fragments  $\text{H}-\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_2$  obtained through hydrogen abstraction by the metal complex lie around  $50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the reactants  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$ . Thus, it is unlikely that the metal-inserted structures could be obtained via the homolytic cleavage of the N–H bond of the ammonia molecule. The oxidative addition of  $\text{NH}_3$  to the complex  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$  does not seem a plausible channel to attain metal-inserted species either. As shown in Fig. 3 (right), the reaction of the fragments  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$  leads to the formation of the non-coordinated species  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+ \cdot \text{NH}_3$  which arises from

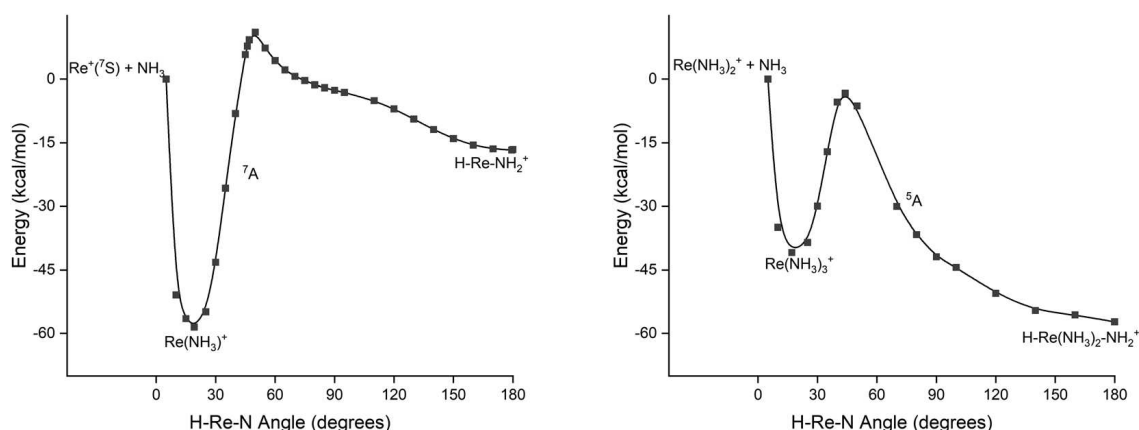


Fig. 3 CASSCF–CASPT2 plots for the oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to the ions  $\text{Re}^+$  and  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Table 4 CASSCF–CASPT2 relative energies for the radical species yielded by H-abstraction from the reactions of NH<sub>3</sub> with the naked ions and the complexes exhibiting the highest NH<sub>3</sub>-coordination. For each reaction, the electronic configurations of the radical asymptotes vary only in the spin of the non-metallic fragment NH<sub>2</sub>

H-abstraction reaction	DE (kcal mol <sup>-1</sup> )
Zr <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> - ZrH <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	45.4, 45.4 <sup>a</sup>
Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> - H–Zr(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	0.80, 0.72 <sup>a</sup>
Re <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> - ReH <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	41.8, 41.8 <sup>b</sup>
Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> - H–Re(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	50.6, 50.5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Quadruplet and doublet electronic states. <sup>b</sup> Septuplet and quintuplet electronic states. <sup>c</sup> Quintuplet and triplet electronic states.

the electrostatic attraction between the fragments (it lies 40.8 kcal mol<sup>-1</sup> below the reactants). Once this non-coordinated species is yielded, a considerable energy barrier (around 37.6 kcal mol<sup>-1</sup>) must be surmounted to obtain the complex H–Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. In accord with these results, the reaction of NH<sub>3</sub> with Re<sup>+</sup> should stop when the complex Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> is yielded, without the formation of metal-inserted species. This picture is reasonably consistent with the available experimental data provided in ref. 21 for this interaction, as only the complex Re(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> was observed by mass spectrometry (the low-resolution data did not allow reliable kinetic fits to higher coordination complexes).<sup>21</sup>

Except Re<sup>+</sup>, reactions of NH<sub>3</sub> with the ions belonging to the third transition series yield H<sub>2</sub> elimination products.<sup>21</sup> Interestingly, all these reactions yield high coordination complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (varying between four and six NH<sub>3</sub> ligands). In a previous contribution, we studied the interaction of NH<sub>3</sub> with Os<sup>+</sup>.<sup>27</sup> The pattern followed by that reaction is similar to that discussed before for the reaction of NH<sub>3</sub> with Zr<sup>+</sup>. The NH<sub>3</sub> molecules sequentially add to Os<sup>+</sup> until the maximum coordination complex Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> is obtained. This complex readily abstracts a hydrogen atom from an NH<sub>3</sub> molecule to yield the radical fragments H–Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>, through which the inserted intermediate Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)(NH<sub>2</sub>) and the H<sub>2</sub> elimination products can be obtained.<sup>27</sup> Despite rhenium and osmium being next to each other in the periodic table, the first shows a very different reaction pattern, as, for the reaction of Re<sup>+</sup> with ammonia, only the adduct Re(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> is observed. With the aim to gain an additional insight into the role played by the NH<sub>3</sub> ligands in this kind of reactions, we explored the interaction of NH<sub>3</sub> with the structure Re(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>. As mentioned before, the complex Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> exhibits the maximum coordination found for the sequential addition of NH<sub>3</sub> molecules to the metallic ion. Thus, an ammonia molecule is not coordinated to the metallic center in the structure Re(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, but it remains joined to the complex Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> through electrostatic interactions. For this hypothetical reaction, the radical fragments Re(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> yielded by hydrogen abstraction would lie only 18.8 kcal mol<sup>-1</sup> above the reactants. Thus, this reaction could proceed to the formation of metal-inserted species through an energetically favorable two-step radical reaction scheme such as that discussed previously for the Zr<sup>+</sup> reaction. In fact, according to the results obtained for this interaction

(not shown herein in the figures and tables), this reaction would end when the products Re(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub> were attained (similarly to the osmium reaction reported in ref. 27). Even when these products are not experimentally detected, the analysis of this hypothetical reaction highlights the important role played by the ligands in this kind of interactions. In fact, the effect of the NH<sub>3</sub> ligands on the potential of the metallic ions to activate NH<sub>3</sub> is reflected in the values calculated for the relative energies of the radical species obtained by hydrogen abstraction. As shown in Table 4, the values of the relative energies of the radical fragments for the interactions of NH<sub>3</sub> with the naked Zr<sup>+</sup> and Re<sup>+</sup> ions are too high (45.4 and 41.8 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively).

For none of these interactions, the formation of metal inserted species through a mechanism involving the homolytic cleavage of the N–H bond of ammonia to yield radical species would be expected. However, the reactants Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> and their corresponding radical fragments Zr(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> are practically degenerate. This allows the reaction to proceed to the H<sub>2</sub> elimination products. For the rhenium reaction, the relative energy between the reactants Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> and the radicals Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub> is around 50.6 kcal mol<sup>-1</sup>. As discussed before, this prevents the reaction Re(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> that could yield metal-inserted species via the formation and rebounding of these radical species. The effect of the metal–ligand interactions on the potential of the metallic center toward NH<sub>3</sub> activation is reflected (at least partially) in the values calculated for the energy of the radical fragments obtained by hydrogen abstraction. In this sense, the relative energies of these radical asymptotes can provide valuable information regarding the reactivity patterns followed by this kind of interactions.

The pictures emerging from this study for the investigated interactions could provide a better insight into the mechanistic aspects that might be involved in the activation of the N–H bond by other transition complexes, such as those obeying a “non-classical” coordination mentioned in the introduction.<sup>12–19</sup> Presumably, hydrogen abstraction by the metal center promoted by an electron-rich coordination environment might be a key feature to explain the observed facile activation of this relatively strong bond. Likewise, the two-step radical reaction scheme used to predict the reactivity patterns, followed by the investigated interactions, could represent a viable model to rationalize shifts in the spin multiplicity between the reagents and products in activation reactions for which the effects arising from the spin–orbit coupling between electronic states of different spin multiplicities are not expected to be relevant.

## 4. Conclusions

The reactions of NH<sub>3</sub> with Zr<sup>+</sup> and Re<sup>+</sup> were investigated through CASSCF–CASPT2 calculations to explore the competition between the channels leading to the formation of addition complexes M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> and those evolving to metal inserted species H–M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. For each ion, the most favorable

channel emerging from the reactants  $M(\text{NH}_3)_n^+ + \text{NH}_3$  proceeds to the formation of the adduct  $M(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ . For  $\text{Zr}^+$ , the reaction of the highest coordination complex  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7^+$  with an additional  $\text{NH}_3$  molecule leads to the facile homolytic cleavage of the N–H bond to yield the radical fragments  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_7(\text{H})^+ + \text{NH}_2$ . Recombination of these radical species yields the metal inserted intermediates, through which the  $\text{H}_2$  elimination products  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_6(\text{NH}_2)^+$  and  $\text{Zr}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2)_2^+$  can be obtained along favorable energy pathways. The corresponding reactions with  $\text{Re}^+$  yield the low-coordination product  $\text{Re}(\text{NH}_3)_2^+$ . This complex is unable to activate the  $\text{NH}_3$  molecule via neither the oxidative addition of the  $\text{NH}_3$  molecule to the metallic center nor the formation and recombination of radical species. The pictures emerging from this study for the investigated interactions seem to be consistent with the corresponding experimental data obtained by mass spectrometry. According to the results obtained from this study, the species  $\text{Zr}(\text{NH})^+$  observed for the interaction of  $\text{NH}_3$  with  $\text{Zr}^+$  could only be attained from the lowest-lying doublet excited state of the reactant  $\text{Zr}^+$ . This suggests that this electronic state of the metal ion might be energetically accessible under the conditions in which the determination was performed.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

This research was supported by the Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-PAPIIT IN-223220). We would like to thank DGCTIC-UNAM for the supercomputing facilities (LANCAD-UNAM-DGTIC-066). A. Avilés gratefully acknowledges CONACYT for his graduate scholarship (595662/736371).

## References

- J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 2302–2322.
- J. Hoover, *Science*, 2016, 354, 707–708.
- A. Valera-Medina, F. Amer-Hatem, A. K. Azad, I. C. Dedoussi, M. de Joannon, R. X. Fernandes, P. Glarborg, H. Hashemi, X. He, S. Mashruk, J. McGowan, C. Mounaim-Rousellet, A. Ortiz-Prado, A. Ortiz-Valera, I. Rossetti, B. Shu, M. Yehia, H. Xiao and M. Costa, *Energy Fuels*, 2021, 35, 6964–7029.
- A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov and T. Vegge, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 2304–2310.
- C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola and O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 10318–10319.
- J. Zhao, A. S. Goldman and J. F. Hartwig, *Science*, 2005, 307, 1080–1082.
- R. M. Brown, J. Borau Garcia, J. Valjus, C. J. Roberts, H. M. Tuononen, M. Parvez and R. Roesler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 6274–6277.
- E. B. Hulley, J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, T. R. Cundari and E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 8524–8544.
- G. L. Hillhouse and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5472–5478.
- Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa and F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 11791–11794.
- E. Morgan, D. F. MacLean, R. McDonald and L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 14234–14236.
- M. J. Bezdek, S. Guo and P. J. Chirik, *Science*, 2016, 354, 730–733.
- I. Pappas and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 3498–3501.
- J. M. Cuerva, A. G. Campaña, J. Justicia, A. Rosales, J. L. Oller-López, R. Robles, D. J. Cárdenas, E. Buñuel and J. E. Oltra, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 5522–5526.
- K. T. Tarantino, D. C. Miller, T. A. Callon and R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 6440–6443.
- H. Fang, Z. Ling, K. Lang, P. J. Brothers, B. de Bruin and X. Fu, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 916–921.
- M. Paradas, A. G. Campaña, T. Jiménez, R. Robles, J. E. Oltra, E. Buñuel, J. Justicia, D. J. Cárdenas and J. M. Cuerva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 12748–12756.
- D. A. Spiegel, K. B. Wiberg, L. N. Schacherer, M. R. Medeiros and J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12513–12515.
- J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.*, 2011, 44, 36–46.
- K. Nakajima, H. Toda, Y. Nishibayashi and K. Sakata, *Nat. Chem.*, 2019, 11, 702–709.
- V. Blagojevic, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi and D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2019, 435, 181–187.
- R. Kretschmer, M. Schlangen and H. Schwarz, *Chem. – Eur. J.*, 2012, 18, 40–49.
- N. Russo and E. Scilia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 2588–2596.
- S. Chiodo, O. Kondakova, M. del, C. Micheli, N. Russo, E. Scilia, A. Irigoras and J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1069–1081.
- M. d. C. Micheli, N. Russo and E. Scilia, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 4944–4952.
- E. Scilia and N. Russo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 1471–1480.
- A. Avilés, A. E. Torres and F. Colmenares, *ChemistrySelect*, 2020, 5, 15039–15048.
- A. E. Torres, O. Méndez and F. Colmenares, *RSC Adv.*, 2013, 3, 11607–11613.
- G. Castro and F. Colmenares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 25115–25121.
- A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro and F. Colmenares, *J. Comput. Chem.*, 2014, 35, 883–890.
- A. Avilés, A. E. Torres, P. B. Balbuena and F. Colmenares, *J. Mol. Model.*, 2017, 24, 12.
- G. Castro, R. Pablo-Pedro and F. Colmenares, *Mol. Phys.*, 2017, 115, 2405–2410.
- F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 3297–3305.

- 34 K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li and T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, 47, 1045–1052.
- 35 D. Feller, *J. Comput. Chem.*, 1996, 17, 1571–1586.
- 36 D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuß, *Theor. Chim. Acta*, 1990, 77, 123–141.
- 37 F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. F. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2016, 37, 506–541.
- 38 J. E. Sansonetti and W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, 34, 1559–2259.